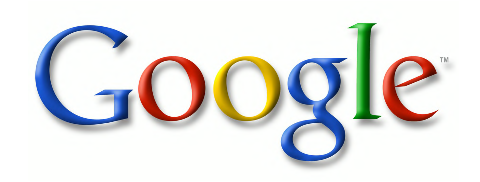
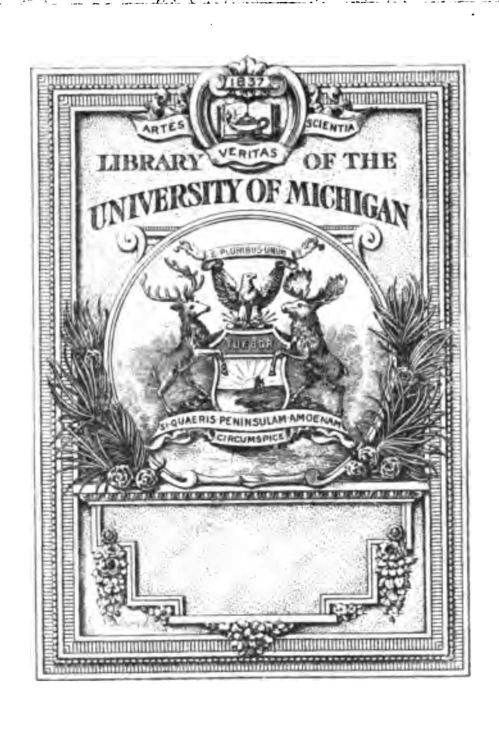



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1898.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, FRIEDEL,
MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME XIII.

PARIS,
MASSON ET CIE, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

NOUVELLES RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS EXPLOSIVES DE L'ACÉTYLÈNE;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

Nous avons continué nos recherches sur les propriétés explosives de l'acétylène, comme suite aux travaux de l'un de nous en 1882 [1] et aux expériences publiées dans le présent Recueil en 1897 (7e série, t. XI, p. 5).

Le développement considérable pris par l'éclairage au moyen de l'acétylène, les accidents auxquels cet éclairage est exposé et l'étude des précautions à prendre pour s'en préserver, nous ont paru justifier ces nouveaux travaux. Ils comprennent trois Mémoires, savoir :

1° Sur les dissolutions d'acétylène et leurs propriétés explosives;

2° Sur la décomposition simultanée du dissolvant;

3° Sur quelques conditions de propagation de la décomposition de l'acétylène pur.

---

[1] Ce recueil, 5e série, t. XXVII, p. 182. — *Sur la force de la poudre et des matières explosives,* t. I, p. 106.

PREMIER MÉMOIRE.

SUR LES DISSOLUTIONS D'ACÉTYLÈNE ET SUR LEURS PROPRIÉTÉS EXPLOSIVES;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

Nous nous sommes proposé d'étudier les propriétés explosives des dissolutions d'acétylène, telles que celles de ce gaz dans l'acétone, récemment préconisées pour atténuer les dangers de l'emploi de ce gaz dans l'éclairage. Présentons d'abord quelques données relatives à ces dissolutions : puis nous examinerons l'aptitude à la détonation et à l'inflammation de l'acétylène dissous, ainsi que celle de l'atmosphère gazeuse qui surmonte cette dissolution : elles donnent lieu à des observations fort intéressantes pour la Mécanique chimique, comme pour les applications industrielles.

I. — Tension de l'acétylène dissous.

Le Tableau suivant renferme les pressions développées, par centimètre carré, dans un récipient de 824^{cc}, renfermant 301^{gr} (376^{cc}) et 315^{gr} (394^{cc}) d'acétone. Ce liquide a été saturé à une température de 15° et sous des pressions initiales de 7^{kg} (1re série); $12^{kg},5$ (2e série); $20^{kg},5$ (3e série) environ.

Voici les résultats observés, en faisant croître progressivement les températures.

Première série.

Température T.	Pressions absolues par centimètre carré.
°	kg
7,8	5,60
14,0	6,74
26,3	8,70
35,7	10,55
50,1	13,94
59,6	16,30
74,5	20,52

Poids d'acétone : 301gr.
Poids d'acétylène : 69gr.

Deuxième série.

Température.	Pressions absolues par centimètre carré.
°	kg
6,4	10,34
14,0	12,25
19,9	14,16
36,0	19,46
(50,5)	(22,64)
(60,1)	(28,36)

Poids d'acétone : 315gr.
Poids d'acétylène : 118gr.

Troisième série.

Température.	Pressions absolues par centimètre carré.
°	kg
2,8	16,17
13,0	19,98
19,9	22,63
25,0	24,76
36,0	30,49
(50,5)	(33,21)

Poids d'acétone : 315gr.
Poids d'acétylène : 203gr.

Observations. — Les tensions normales ne s'établissent à chaque température que par une agitation énergique du récipient.

Cet état limite ne paraît pas avoir été complètement

atteint aux températures les plus élevées des deuxième et troisième séries (nombres entre parenthèses).

Observons maintenant que le volume d'acétylène dissous, par litre d'acétone et par kilogramme de pression absolue (P), à 10°, a varié, dans ces trois séries d'expériences, de 23 à 24,6 volumes environ; ce qui fait à peu près $28^{gr} \times P$ par litre initial d'acétone, ou $35^{gr} \times P$ par kilogramme d'acétone; le coefficient le plus élevé correspondant aux pressions maxima.

Ces nombres mettent en évidence un fait déjà indiqué par MM. Claude et Hess, à savoir que le volume dissous croît à peu près proportionnellement à la pression (*Comptes rendus,* t. CXXIV, p. 626); du moins entre les limites de température, o et 35°. Mais ils conduisent à des conséquences d'un ordre plus général et d'un intérêt théorique considérable.

Les nombres de la première série, qui a été la plus étendue, sont très exactement représentés par une formule simplifiée à trois constantes, la même que celle que Regnault a appliquée à la représentation des tensions de vapeur saturée d'un nombre considérable de corps volatils ([1]) :

$$\log F = a + b\alpha^t,$$

F étant évalué en millimètres de mercure. Il suffit de prendre, dans le cas présent :

$$a = 5,11340,$$
$$b = 1,5318,$$
$$\log \alpha = \bar{1},99696.$$

Or voici, en particulier, les valeurs données par Regnault pour l'acétone :

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= 5,15169 \\ b_1 &= -2,85634 \\ \log \alpha_1 &= \bar{1},997 \end{aligned}\right\} t = T - 22.$$

([1]) Regnault, *Relation des expériences*, etc., t. II.

Nous citons les derniers chiffres à titre d'exemple; car les tensions attribuables au dissolvant dans nos expériences, c'est-à-dire à l'acétone ([1]), ne forment qu'une petite fraction de la tension totale. Cette fraction d'ailleurs croît nécessairement avec la température. Soit, par exemple, la première série, où la dose d'acétone est la plus considérable; la tension attribuable à l'acétone forme : vers 36°, les 4,2 centièmes de la tension totale; vers 50°, les 5,8 centièmes; vers 75°, les 12 centièmes.

Dans la deuxième série, la dose relative du corps dissous comparé au dissolvant est environ double; or la tension de l'acétone, comparée à la tension totale, en forme : vers 36°, les 2,4 centièmes; vers 50°, les 3,6 centièmes.

Dans la troisième série, la dose relative du corps dissous comparé au dissolvant étant triplée, la tension de l'acétone, comparée à la tension totale, en forme : vers 36°, les 1,5 centièmes; vers 50°, les 2,4 centièmes.

On voit que les tensions observées, surtout dans les solutions concentrées, sont attribuables, presque en totalité, à l'acétylène; circonstance qu'il importe de mettre en évidence, pour établir la loi des tensions propres à un gaz dissous dans un liquide, sous différentes pressions. Or il est très remarquable de voir que ces tensions de dissolution obéissent à la même loi générale que les tensions des vapeurs saturées d'un liquide homogène. En effet, nous retrouvons, dans la circonstance présente, pour $\log \alpha$ la valeur $\bar{1},997$, signalée par Regnault comme une constante commune à tous les corps.

II. — Aptitude a la détonation de l'acétylène dissous.

Une bouteille métallique de 700^{cc} de capacité, renfermant 320^{gr} d'acétone, a été chargée de 132^{gr} d'acétylène : soit 41,25 pour 100 du poids d'acétone; le tout

([1]) Regnault, *Relation des expériences*, etc., t. II, p. 470.

sous une pression initiale de 13^{kg} environ, et à la température de 15°.

La bouteille était munie, à sa partie inférieure, d'une douille métallique à parois minces, pénétrant dans le liquide et pouvant recevoir une amorce au fulminate renforcée, de $1^{gr},5$. L'explosion de cette amorce n'a donné lieu qu'à un bruit sec, accompagné d'une fuite de gaz, sans explosion ni inflammation.

Le tube amorce a été cependant pulvérisé par l'action du détonateur, et la bouteille a été fêlée par la violence du choc, transmis par le liquide à la paroi. Rappelons qu'une expérience identique, effectuée sur l'acétylène liquéfié, avait entraîné la rupture en menus fragments de la bouteille de fer (1).

Le choc explosif de l'amorce de fulminate, exercé sur l'acétylène dissous, dans ces conditions, n'en a donc pas déterminé l'explosion. Il s'est comporté, à cet égard, comme la nitroglycérine dissoute dans l'alcool méthylique, lors des essais faits autrefois pour atténuer les propriétés explosives de cette redoutable substance. Mais la stabilité d'un semblable liquide n'est assurée que jusqu'à une certaine proportion relative du composé explosif. En effet, nous montrerons plus loin qu'une dissolution renfermant un poids d'acétylène égal à 64 pour 100 du poids de l'acétone, sous une pression initiale de 20^{kg}, à 13°, fait explosion par simple inflammation.

III. — Aptitude a l'inflammation de l'atmosphère saturée, en contact avec les dissolutions d'acétylène, et de la dissolution coexistante.

Une éprouvette en acier, munie de manomètres crushers enregistreurs, éprouvette de 50^{cc} de capacité (2), a

(1) *Voir* la figure dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XI, p. 13.

(2) *Annales de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XI, p. 6.

été chargée avec des poids d'acétone, tels qu'ils remplissaient 56 pour 100 de cette capacité, dans une première série d'expériences, et 33 pour 100, dans une deuxième série. L'acétone a été saturé d'acétylène à la température ordinaire, sous des pressions de 10^{kg}, ou de 20^{kg}, par centimètre carré.

L'inflammation interne a été provoquée par un *fil fin de platine* ou *de fer, porté à l'incandescence* et maintenu immergé : tantôt dans l'acétone, tantôt dans l'atmosphère gazeuse superposée. Dans ces conditions, l'inflammation explosive de l'acétylène gazeux a toujours été obtenue, et parfois celle de l'acétylène dissous, ainsi qu'il va être spécifié.

Il y a lieu de distinguer divers cas, suivant la valeur de la pression initiale et le mode d'inflammation :

1° Lorsque *la pression initiale n'est pas supérieure à* 10^{kg} et que l'inflammation est provoquée par un fil métallique, rougi *au sein de l'atmosphère gazeuse,* les pressions observées ne diffèrent pas de celles qui correspondent à la combustion de l'acétylène pur, sous la même pression. On peut en conclure que la portion d'acétylène dissous dans l'acétone a été entièrement soustraite à la décomposition : celle-ci ne s'est pas propagée au sein du liquide.

2° Dans les mêmes conditions de *pression initiale voisine de* 10^{kg}, si l'inflammation est produite *au sein de l'acétone,* — ce qui exige l'incandescence énergique d'un fil de platine, — une portion de l'acétylène dissous se dégage par l'échauffement de la dissolution, et les pressions produites s'élèvent sensiblement au-dessus des pressions normales, qui correspondraient à la décomposition explosive de l'acétylène gazeux, envisagé sous sa tension initiale avant cet échauffement. Mais la décomposition paraît limitée au gaz dégagé du sein de la dissolution. En effet, les pressions produites n'ont pas dépassé le double de la pression qui serait produite au sein du gaz, pris sous sa tension initiale.

D'après ces observations, l'acétylène dissous sous une pression initiale de 10^{kg} est presque entièrement soustrait à la combustion. Aussi, les pressions maxima observées ont-elles été à peu près dix fois plus faibles que celles qui correspondraient à la décomposition explosive de la totalité de l'acétylène contenu, tant à l'état gazeux qu'à l'état dissous, dans la capacité intérieure de l'éprouvette.

3° Il en est autrement si le rapport entre le poids de l'acétylène dissous et le poids de l'acétone est accru par une saturation, accomplie sous des *pressions initiales notablement supérieures à* 10^{kg}. Dans ces conditions, la dissolution participe à la décomposition de l'atmosphère gazeuse et l'on retombe sur un fonctionnement explosif analogue à celui de l'acétylène pur, liquide. Voici les résultats observés, lorsque nous avons opéré sous une pression initiale de 20^{kg}, à la température ordinaire.

L'éprouvette en acier, de 50^{cc} de capacité, avait été remplie au tiers d'acétone pur, puis le liquide saturé d'acétylène.

Soit d'abord l'inflammation provoquée à l'aide d'un fil de platine incandescent, *au sein de l'atmosphère gazeuse*. Elle a donné lieu à des pressions dépassant parfois le double de la pression qui eût été développée par le gaz pur, se décomposant sous la même pression initiale : au lieu de 212^{kg} obtenus avec le gaz pur, nous avons obtenu 303^{kg} et 558^{kg}, dans deux expériences.

4° La pression initiale étant toujours de 20^{kg}, les choses se passent tout autrement lorsqu'on provoque l'inflammation : soit *au sein de l'acétone* (la bombe étant maintenue verticale); soit *à la surface du liquide* (la bombe étant tenue horizontale). Dans ces conditions, trois expériences nous ont fourni des pressions de plusieurs milliers d'atmosphères : c'est-à-dire que l'acétylène, même dans la portion dissoute, a fait explosion. Cette explosion est accompagnée de circonstances très remarquables. Examinons-en de plus près la marche et les résulats.

Dans le dernier essai, l'enregistrement de la loi de combustion a été recueilli au moyen d'un cylindre tournant. La pression maximum a atteint 5100^{kg}, par centimètre carré. Or cet enregistrement montre que la pression développée résulte d'une réaction relativement lente, sensiblement uniforme, sauf au début, et qui s'est effectuée en près de $\frac{4}{10}$ de seconde, soit $0^s,3871$. Ce temps est relativement énorme pour une réaction explosive : il rappelle la durée de combustion d'une poudre qui fuse.

Pour citer un exemple opposé, l'onde explosive, provoquée par la détonation du mélange tonnant d'acétylène et d'oxygène ($C^2H^2 + O^5$), parcourrait la longueur de la même éprouvette en $\frac{1}{22500}$ de seconde; c'est-à-dire que sa vitesse est 9000 fois plus considérable.

Dans la décomposition précédente de l'acétylène, le tracé s'étend sur plusieurs tours de cylindres et la pression s'élève avec une vitesse moyenne qui répondrait à un accroissement de 13 tonnes par seconde. A la vérité, la vitesse de développement de la pression a d'abord été plus rapide (répondant à 114 tonnes par seconde au début); mais l'accroissement de pression est tombé à $22^{tonnes},5$, après $\frac{1}{50}$ de seconde; pour se maintenir entre des vitesses répondant à un accroissement de pression de 10 à 12 tonnes par seconde, pendant le temps 20 fois plus considérable de la période principale de la combustion.

Les phénomènes chimiques sont particulièrement importants. En effet, non seulement l'acétylène est décomposé; mais l'acétone qui le tenait dissous se détruit simultanément. On n'en retrouve plus trace dans l'éprouvette, après la décomposition explosive. Celle-ci donne naissance à une masse compacte de charbon, moulée dans la capacité intérieure de l'éprouvette.

Les gaz formés sont constitués par de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, mélangés d'acide carbonique. L'acétone a été, on le répète, totalement décomposé; résultat extrêmement intéressant pour la Mécanique chimique,

ainsi que nous le montrerons dans une Note spéciale.
Le Tableau ci-dessous renferme les résultats observés.

Bombe cylindrique de 50^{cc} : 22^{mm} *de diamètre,*
120^{mm} *de longueur.*

Pression de saturation, 10^{kg}.

Rapport du volume de l'acétone à la capacité de l'éprouvette.	Pressions observées en kilogrammes par cent. carré.	Observations.
0,56......	kg 88,1 89,5	Bombe droite. Inflammation supérieure, dans le gaz.
	142,4 123,0	Bombe horizontale. Inflammation à la surface de l'acétone.
	155,4 141,0	Bombe droite. Inflammation inférieure, dans l'acétone.
0,33......	95,0	Bombe droite. Inflammation dans le gaz.
	117,4 106,9	Bombe horizontale. Inflammation à la surface de l'acétone.
	115	Bombe droite. Inflammation inférieure, dans l'acétone.

Pression de saturation, 20^{kg}.

Rapport du volume de l'acétone à la capacité de l'éprouvette.	Pressions observées en kilogrammes par cent. carré.	Observations.
0,38......	kg 303 558	Bombe droite. Inflammation dans le gaz.
	>2000	Bombe droite. Inflammation dans l'acétone.
	>2000 5100	Bombe horizontale. Inflammation à la surface de l'acétone.

Il a paru utile de contrôler les résultats obtenus dans de petits récipients, par des essais portant sur des réservoirs de dimensions analogues à celles qui pourraient être utilisées dans la pratique.

Une grande bouteille de fer, de $13^{lit},5$ de capacité, telle que les récipients employés pour l'acide carbonique liquide, a reçu 7^{lit} d'acétone. Cet acétone a été saturé d'acétylène, sous des pressions qui ont atteint 6^{kg} environ dans un premier essai, et $8^{kg},2$ dans une deuxième expérience (poids de l'acétylène dissous, 1170^{gr}) : on s'est placé ainsi dans les limites où l'atmosphère gazeuse seule est susceptible de faire explosion, à l'exclusion de l'acétylène dissous.

Le feu était mis à la partie supérieure de la bouteille, maintenue verticale, par le moyen d'un fil métallique porté à l'incandescence. L'inflammation n'a donné lieu, dans les deux expériences, à aucune fuite par la fermeture. La bouteille est devenue brûlante à la main, sur la moitié supérieure de sa hauteur, c'est-à-dire dans la partie qui renfermait l'acétylène gazeux; tandis que la partie inférieure, dans laquelle se trouvait l'acétone saturé d'acétylène, est demeurée froide. La bouteille a pu servir ensuite à des essais d'éclairage, exécutés avec l'acétylène non décomposé. En l'ouvrant plus tard pour la vider, on y a trouvé un volumineux dépôt de charbon, en poudre impalpable, délayée dans l'acétone et occupant, après repos, un volume apparent de plusieurs litres.

Cette expérience montre que des récipients commerciaux de nature semblable (timbrés à 250 atmosphères) peuvent supporter sans rupture, aux températures ambiantes de 10° à 15°, les pressions qui résulteraient d'une inflammation interne fortuite de l'atmosphère gazeuse surmontant des dissolutions d'acétone, saturées d'acétylène sous des pressions initiales de 6^{kg} à 8^{kg}. Ce résultat s'explique : la pression développée n'ayant pas dépassé 155^{kg} dans les expériences précédentes, exécutées sous une pression initiale inférieure à 10^{kg}, et la bouteille de fer employée ayant été essayée sous une pression presque double. Le développement de la pression se fait d'ailleurs peu à peu, dans les essais. Mais une pression trop subite

ne répond plus aux conditions des essais, exécutés au moyen de la pression hydraulique.

Cette sécurité relative cesserait si la pression initiale surpassait notablement 10^{kg}. En effet, avec une pression de 20^{kg}, l'inflammation provoquée au sein de l'atmosphère gazeuse a été susceptible de développer une pression de 568^{kg}, double de celle sous laquelle la bouteille actuelle avait été essayée.

Enfin, quand l'inflammation a été provoquée dans le liquide même, la pression s'est élevée à 5100^{kg}. Il est évident que, dans ces conditions, aucun récipient industriel n'est susceptible de résister.

Ce n'est pas tout : au point de vue du risque d'explosion, même avec une pression initiale de 6^{kg} à 8^{kg}, il importe de tenir compte de l'influence qu'exerce la température sur les tensions d'acétylène correspondant à une dissolution donnée. En effet, nous avons montré plus haut qu'un récipient ayant été rempli d'acétone saturé d'acétylène, sous une pression initiale de $6^{kg},74$, à la température de 14° ;

Si ce récipient vient à être porté ensuite à 35°,7, il subit une pression de $10^{kg},55$;

Cette pression croît d'ailleurs avec la température, car elle s'élève à 14^{kg} vers 50° ; à $20^{kg},5$ vers 74°,5.

Un récipient, inexplosible par inflammation à la température de 14°, peut donc le devenir, s'il vient à être porté à des températures supérieures à 35°, par un échauffement dû soit à la chaleur solaire, soit au voisinage de sources de chaleur industrielles.

Cette possibilité doit être signalée d'autant plus que toute élévation de température accroît, et même fort vite, l'aptitude à la décomposition des matières explosives pures, en général. La limite de 10^{kg}, qui suffit à 15°, deviendrait certainement dangereuse à une température notablement plus élevée.

Ces réserves étant formulées, il convient d'insister sur

le fait établi par nos observations : à savoir que l'acétylène, dissous dans un liquide tel que l'acétone, devient moins dangereux; attendu que le carbure dissous cesse d'être explosif par inflammation interne, non seulement sous une pression de 2^{kg}, mais jusqu'à une pression initiale de 10^{kg} au moins, toujours vers la température de 15°.

Bref, l'acétylène gazeux est susceptible de faire explosion par inflammation interne lorsqu'un récipient de 1^{lit} contient $2^{gr},5$, ou davantage, de ce composé, ce qui répondrait, vers 0°, à une pression initiale de 2 atmosphères; tandis que l'acétylène dissous dans l'acétone, étant soumis à la même cause d'inflammation interne, n'est exposé à faire explosion, vers 15°, que si la pression initiale surpasse 10 atmosphères. Or un tel récipient pourrait contenir 100^{gr} à 120^{gr} d'acétylène, c'est-à-dire 50 fois plus, avant que le risque commençât dans ces conditions.

Observons toutefois que, même dans ces conditions favorables, la portion gazeuse qui surmonte la dissolution conserve ses propriétés explosives et la faculté de développer par là des pressions voisines du décuple de la pression initiale. Pour y résister, il faudra donc employer des récipients suffisamment épais, de l'ordre de ceux où l'on a coutume de renfermer l'acide carbonique liquéfié.

Enfin, si la pression initiale de dissolution atteint 20^{kg} (et sans doute déjà au-dessous de cette limite), on est exposé à réaliser, en cas d'inflammation interne, les conditions d'une explosion totale de l'acétylène, avec développement d'une pression de plusieurs milliers d'atmosphères et rupture des récipients métalliques. Ce risque existe également si le récipient, même rempli sous une pression initiale inférieure à 10^{kg}, à la température ordinaire, vient à subir l'influence d'une température notablement plus élevée. Il sera essentiel de tenir compte de ces diverses circonstances dans les applications industrielles

des dissolutions d'acétylène, au sein de l'acétone, ou d'autres liquides.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

SUR LA DÉCOMPOSITION DU DISSOLVANT DANS L'EXPLOSION DES DISSOLUTIONS D'ACÉTYLÈNE;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

Dans les expériences que nous venons de rapporter, tantôt l'acétylène dissous dans l'acétone n'éprouve aucune décomposition, tantôt il subit une décomposition explosive. Or, lors de ce dernier cas, le dissolvant, c'est-à-dire l'acétone, se décompose en même temps en ses éléments, le carbone et l'hydrogène étant mis en liberté, du moins en majeure partie; tandis que l'oxygène se trouve régénéré sous forme d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Ce dernier est corrélatif, sans doute, d'une certaine proportion d'eau; car l'acide carbonique est en partie réduit par l'hydrogène dans les réactions opérées à haute température:

$$2C^3H^6O = \begin{cases} 5C + 12H + CO^2, \\ 5C + 10H + CO + H^2O. \end{cases}$$

Cette décomposition totale du dissolvant est très digne d'intérêt, en tant que provoquée par le choc explosif qui résulte de la destruction de l'acétylène, accomplie à volume constant. Elle rentre dans la catégorie des réactions par entraînement ([1]) et elle donne lieu au phénomène exceptionnel de la destruction totale et brusque d'un corps formé avec dégagement de chaleur, tel que l'acétone. Il paraît utile d'en approfondir le mécanisme.

([1]) *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 30.

Ce qui fait la différence entre la stabilité de l'acétylène dissous et sa décomposition en éléments, d'après nos expériences, c'est la pression initiale du système : sous une pression de 10 atmosphères (ou kilogrammes), l'acétylène est stable, à l'égard des agents d'inflammation interne. Tandis que, sous une pression de 20 atmosphères, il se détruit complètement et il provoque la décomposition simultanée du dissolvant.

Cette différence s'explique par la Thermochimie, ainsi qu'il va être dit. Observons d'abord que, d'après les résultats consignés dans le Mémoire précédent, sous une pression P (exprimée en kilogrammes), 1^{kg} d'acétone dissout sensiblement à 10° un poids d'acétylène égal à $35^{gr} \times P$: soit 350^{gr}, sous une pression de 10^{kg}, et 700^{gr}, sous une pression de 20^{kg}.

Or, la décomposition de 26^{gr} d'acétylène gazeux en ses éléments, carbone amorphe et hydrogène, dégage $+51^{Cal},4$. L'acétylène dissous dégagera en moins sa chaleur de dissolution, que nous admettrons égale à la chaleur de dissolution du même gaz dans l'eau, soit $5^{Cal},3$: donnée qui peut être acceptée comme suffisamment approchée. Sa chaleur de décomposition sera ainsi réduite à $+46^{Cal},3$. La chaleur de vaporisation d'une molécule d'acétone (sous la pression normale) étant exprimée par $75^{Cal},4$, on voit que la décomposition d'une molécule d'acétylène serait susceptible de vaporiser à cette pression 6 molécules d'acétone, c'est-à-dire à peu près 13 fois son poids : tel serait l'effet produit dans une dissolution renfermant 77^{gr} d'acétylène par kilogramme d'acétone. Encore faudrait-il y ajouter la chaleur nécessaire pour échauffer au même degré le carbone et l'hydrogène, résultant de la décomposition de l'acétylène. Il est clair que l'on ne saurait atteindre, dans ces conditions, les températures élevées nécessaires pour la destruction totale de l'acétylène. Il faut évidemment employer une dose notablement plus forte de ce composé endothermique. On s'explique, dès lors, que les dissolutions

d'acétylène dans l'acétone ne soient décomposées que lorsque la proportion du carbure est beaucoup plus considérable.

Faisons le même calcul pour les dissolutions saturées sous les pressions initiales de 10^{kg} et de 20^{kg}. Nous l'exécuterons, afin de simplifier, avec les données relatives à la pression normale, les seules qui aient été observées; elles fournissent d'ailleurs une approximation suffisante pour l'objet que nous nous proposons.

Sous une pression de 10^{kg}, les 350^{gr} d'acétylène dissous dans 1^{kg} d'acétone dégageraient, par leur décomposition propre : $613^{Cal},3$;

Sous une pression de 20^{kg}, les 700^{gr} d'acétylène dissous dégageraient $1246^{Cal},6$.

Acceptons, pour la chaleur spécifique moléculaire de l'acétone gazeux à volume constant, la valeur 29, déduite des expériences de Regnault, valeur calculée pour la température de 100° environ et qui croît certainement beaucoup au delà avec la température; soit encore 4,8 la chaleur spécifique de H^2; soit 6 celle de C^2, à haute température. Envisageons la dissolution de l'acétylène dans l'acétone, saturé sous une pression de 10^{kg}, et supposons que l'acétylène dissous soit décomposé en ses éléments. Nous trouvons, la chaleur de vaporisation de l'acétone déduite, que le mélange d'acétone (supposé inaltéré), avec le carbone et l'hydrogène ($C^2 + H^2$), atteindrait au plus une température de 730°, à volume constant. La température serait même notablement moins élevée, si on la calculait à l'aide des chaleurs spécifiques réelles, qui doivent être plus fortes que les précédentes. Or, cette température est insuffisante pour résoudre subitement l'acétylène en ses éléments.

Le calcul, effectué pour l'hypothèse d'une décomposition simultanée de l'acétone, c'est-à-dire du dissolvant, en ses éléments et acide carbonique, conduirait seulement à une température voisine de 400°; température à laquelle

l'acétone offre une stabilité relative, au moins pendant la courte durée de l'explosion.

Ces chiffres rendent bien compte de l'impossibilité d'une semblable décomposition, lorsqu'on opère avec les proportions relatives d'acétylène et d'acétone répondant à une pression initiale de 10^{kg}, ou moindre.

Pour le liquide saturé sous une pression de 20^{kg}, un calcul semblable indiquerait 1300°, à volume constant; ce chiffre répondant à la décomposition de l'acétylène seul. Or, nous atteignons ici la température de décomposition effective de l'acétylène; c'est-à-dire que la dose d'acétylène mise en jeu est capable de produire les effets observés, en raison de la chaleur qu'elle dégage en se décomposant.

Ce n'est pas tout : nous avons constaté qu'en élevant ainsi la température du système la destruction de l'acétylène dissous détermine en même temps un effet nouveau, à savoir la décomposition du dissolvant, l'acétone, en éléments (carbone, hydrogène) et acide carbonique; décomposition qui absorbe pour son propre compte une dose de chaleur considérable, soit 328^{Cal} environ pour 1^{kg}.

Établissons le calcul de ces nouveaux effets, d'après les équations données plus haut (p. 18). Comme elles sont à peu près équivalentes au point de vue thermique, nous nous bornerons à la première. Dans ce calcul, il suffit de remplacer la chaleur spécifique de l'acétone par celle de ses produits, laquelle est, d'ailleurs, mieux connue.

On trouve ainsi, pour la chaleur dégagée : 919^{Cal}, nombre qui peut être regardé comme assez exact; et pour la température développée : 1160°. Ce dernier chiffre n'est qu'approché, en raison des variations de la chaleur spécifique du carbone et de celle de l'acide carbonique.

Or ces valeurs rendent bien compte des phénomènes et notamment de la diversité des effets observés avec les dissolutions d'acétylène, saturées sous les pressions de 10^{kg} et de 20^{kg}. Elles rendent compte spécialement de la décomposition propre de l'acétone, laquelle accroît singu-

lièrement la pression finale des gaz produits par l'inflammation du mélange. Dans ces conditions de haute pression initiale, la présence de l'acétone, au lieu d'atténuer le phénomène, risque, au contraire, d'en augmenter l'intensité.

En effet, la décomposition de l'acétone en carbone, hydrogène et acide carbonique, remplace un volume gazeux C^3H^6O, mesuré sous la pression normale, par $3\frac{1}{2}$ volumes, $3H^2 + \frac{1}{2}CO^2$ (le carbone solide $C^2\frac{1}{2}$ occupant un volume négligeable); c'est-à-dire qu'à température égale et à volume constant, la pression attribuable à la présence de l'acétone est accrue dans le rapport de $3\frac{1}{2} : 1$, tandis que la température s'abaisse seulement de 1300° à 1160°.

Si l'on tient compte de la décomposition simultanée de l'acétylène et de ses produits, calculons, d'après les lois ordinaires des gaz, les pressions développées à volume constant, aux températures produites par les quantités inégales de chaleur dégagées, — soit par le système où l'acétone subsisterait intact, soit par le système où l'acétone serait résolu en carbone, hydrogène et acide carbonique. On trouve ainsi que ces pressions sont entre elles comme 47 est à 83; c'est-à-dire que la décomposition de l'acétone, malgré l'absorption de chaleur qu'elle entraîne, doublerait à peu près la pression due à la décomposition isolée de l'acétylène.

A un point de vue plus général, les conditions théoriques des réactions par entraînement se trouvent nettement définies par les explications qui viennent d'être données ([1]). Ces réactions portent, dans la plupart des cas, soit sur des combinaisons endothermiques, dont la décomposition dégage de la chaleur, soit sur des transformations exothermiques, dans l'enchaînement desquelles les phénomènes chimiques qui absorbent de la chaleur doivent être compensés et au delà par les phénomènes qui en dégagent.

([1]) Voir aussi *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 30 et 31.

Cette condition est surtout essentielle pour les cas où il ne paraît exister aucune liaison d'ordre chimique entre le phénomène exothermique, tel que la destruction explosive de l'acétylène, et le phénomène endothermique simultané, tel que la décomposition de l'acétone.

Il y a plus : la comparaison entre les chiffres calculés, — dans l'hypothèse de la décomposition totale de l'acétone, saturé d'acétylène sous des pressions de 10^{kg} et de 20^{kg}, — montre que, pour déterminer cette décomposition, il est nécessaire que la destruction simultanée de l'acétylène fournisse une quantité de chaleur susceptible, non seulement de compenser la chaleur absorbée par l'acétone, mais en outre de porter tout le système final à la température de la décomposition totale du dernier composé. Ainsi, dans les conditions de nos expériences, l'explosion de l'acétylène, étant accompagnée par un développement de chaleur et de pression énorme à volume constant, produit un *échauffement interne et instantané du système*, comparable par ses effets chimiques à celui qui résulte de la compression brusque d'un gaz. Tel est, par exemple, l'échauffement instantané à l'aide duquel l'un de nous a décomposé autrefois le protoxyde d'azote, en le comprimant subitement à 500 atmosphères, par la chute d'un mouton (¹).

Remarquons, en terminant, que nos expériences montrent une fois de plus que la pression, si grande qu'elle soit, n'empêche pas l'accomplissement des réactions exothermiques, en dehors des cas d'équilibre ou de dissociation (²). Elle tend, au contraire, à en accroître la vitesse et à abaisser la limite d'inflammabilité (³).

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. IV, p. 144.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XVIII, p. 95; 5ᵉ série, t. XII, p. 310, etc.

(³) BERTHELOT, *Sur la force des matières explosives d'après la Thermochimie*, t. I, p. 78; t. II, p. 163, et *passim*.

TROISIÈME MÉMOIRE.

SUR QUELQUES CONDITIONS DE PROPAGATION DE LA DÉCOMPOSITION DE L'ACÉTYLÈNE PUR ;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

Nous avons montré, dans une précédente publication ([1]), que l'acétylène ne propage pas, sous la pression normale, la décomposition excitée en un de ses points; mais il reprend, sous des pressions plus élevées et dès le double de la pression normale, les propriétés des mélanges explosifs usuels.

Sous une même pression, cette aptitude à la propagation dépend des conditions d'excitation et des influences extérieures de refroidissement. Entre les conditions où l'explosion se produit à coup sûr et celles où elle ne présente point de probabilité sensible, il existe un intervalle, correspondant à la mise en train de la plupart des machines et réactions ([2]) : c'est cet intervalle que nous allons chercher à définir. En effet, il nous a paru utile de préciser, en vue des applications pratiques actuellement à l'étude, les valeurs limites des pressions, à partir desquelles les propriétés explosives de l'acétylène sont susceptibles de prendre une importance dangereuse.

Nous avons étudié deux modes d'excitation :

Excitation par l'incandescence d'un fil métallique;

Excitation par une amorce au fulminate de mercure.

Le premier mode correspondrait, en pratique, à l'échauffement intense et localisé, qui peut se produire : soit dans

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XI, p. 5.

([2]) Voir aussi *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 6 et surtout p. 39 et 42. *Force des matières explosives*, t. I, p. 187.

l'attaque d'une masse de carbure en excès par de petites quantités d'eau; soit par des frictions énergiques entre des pièces métalliques en contact avec le gaz (serrage d'écrou ou de pointeaux de fermeture).

Le deuxième mode d'excitation peut se trouver réalisé par la déflagration de petites quantités d'acétylures très explosifs, tels que ceux dont se recouvrent, au contact de l'acétylène, les pièces de cuivre ou de ses alliages, dès que l'ammoniaque ou ses sels, et même divers autres composés salins, se trouvent en demeure d'intervenir.

Pour mettre en évidence l'influence du refroidissement sur les phénomènes de propagation, nous avons expérimenté : tantôt sur des masses de gaz, renfermés dans des vases de diamètre sensiblement égal à la hauteur, la capacité des vases variant de 4^{lit} à 25^{lit}.

Tantôt sur des tubes métalliques de 22^{mm} de diamètre et de 3^{m} de longueur, dans lesquels l'influence des surfaces de refroidissement était considérable.

PROPAGATION DANS DE LARGES RÉCIPIENTS.

Les Tableaux suivants résument les résultats observés.

Pour chaque expérience, on faisait le vide dans le récipient, puis on laissait rentrer le gaz acétylène, provenant d'une bouteille métallique où il était liquéfié; le vide était fait une deuxième fois, et une nouvelle introduction de gaz permettait d'établir une pression, mesurée cette fois par un manomètre à mercure. L'excitation était produite successivement par un double dispositif de mise de feu, formé d'un boudin de fil métallique porté à l'incandescence, et par une amorce au fulminate, disposée vers le centre de la capacité.

Récipient de 4 litres, en acier.

Pression initiale du gaz en centimètres de mercure.	Amorçage par fil incandescent au centre du récipient.	Amorçage par une charge de $0^{gr},1$ de fulminate de mercure placée au centre du récipient.
76cm + 17cm		10 expériences. Sans propagation.
76 + 24	1 expérience. Pas d'inflammation.	4 expériences. Une inflammation.
76 + 30,5	1 expérience. Pas d'inflammation.	3 expériences. Deux inflammations.
76 + 38	4 expériences. Pas d'inflammation.	3 expériences. Deux inflammations.
76 + 46	4 expériences. Pas d'inflammation; deux fils de fer, deux fils de platine.	
76 + 52	6 expériences. Pas d'inflammation.	
76 + 61	5 expériences. Une inflammation.	
76 + 70	7 expériences. Quatre inflammations.	

Flacon de 25 litres, en verre.

Pression initiale du gaz en centimètres de mercure.	Amorçage par fil incandescent au centre du récipient.	Amorçage par une charge de $0^{gr},1$ de fulminate de mercure placée au centre du récipient.
76		1 expérience. Pas d'inflammation.
76 + 7,5	3 expériences. Pas d'inflammation.	2 expériences. Pas d'inflammation.
76 + 10,5		1 expérience. Pas d'inflammation.
76 + 16,8	1 expérience. Pas d'inflammation.	1 expérience. Pas d'inflammation.
76 + 24	2 expériences. Pas d'inflammation.	2 expériences. Pas d'inflammation.
76 + 38		1 expérience. Inflammation et rupture du récipient.

Ces essais montrent qu'il n'est pas possible, pour un mode d'excitation déterminé, de définir une pression critique absolument fixe, au-dessous de laquelle la propagation serait impossible; tandis qu'immédiatement au-dessus la propagation serait certaine.

Le passage se fait progressivement, suivant une échelle de pressions, auxquelles correspondent des probabilités croissantes d'explosion.

Ce fait d'ailleurs n'est pas particulier à l'acétylène. Pour tous les explosifs, les phénomènes de propagation, par choc ou par influence, présentent le même caractère, et les conditions qui assurent l'explosion certaine sont toujours largement séparées de celles qui assurent l'insensibilité certaine : dans l'intervalle, il existe des zones dangereuses, où l'on ne peut définir autre chose que la probabilité de l'explosion.

Toutefois, la loi rapide de décroissance de ces probabilités conduit à regarder, dans le cas qui nous occupe, comme n'offrant pas un danger probable, une surpression inférieure à 52^{cm} de mercure (7^{m} d'eau), lors de l'inflammation provoquée par un point en ignition. De même une surpression inférieure à 17^{cm} de mercure ($2^{m},30$ d'eau), lors de l'inflammation provoquée par l'amorce au fulminate. L'un des modes d'excitation est ici trois fois plus énergique que l'autre.

Les essais effectués dans le flacon de 25^{lit} n'ont pas mis en évidence une influence appréciable de la capacité du récipient.

L'inflammation donne lieu, sous toutes les pressions, à la production de volumineux flocons de charbon, d'une extrême ténuité, qui tapissent les parois du récipient et le remplissent partiellement. En même temps, le récipient métallique devient brûlant. Lorsque l'inflammation ne se propage pas, on n'observe que des fumées, qui se déposent

sous forme d'une légère buée transparente, visible seulement dans les récipients en verre.

Observons enfin que, dans ces essais, le poids de l'amorce a été choisi assez faible pour ne pas modifier d'une façon sensible la pression générale du récipient, tout en assurant une excitation initiale.

PROPAGATION DANS LES TUBES MÉTALLIQUES.

Il était difficile de prévoir l'influence qu'exercerait sur le phénomène de propagation la forme tubulaire donnée au récipient. Si l'on devait admettre, en effet, dans le cas d'une excitation par fil incandescent, que le refroidissement tendrait à s'opposer à la propagation; au contraire, il y avait lieu de penser que l'influence de l'amorce serait accrue, en raison des pressions locales énergiques, développées au sein de la région de capacité réduite occupée par la charge fulminante.

Les essais ont été effectués dans un tube en acier de 22^{mm} de diamètre et de 3^{m} de longueur, fermé à l'une de ses extrémités par un tampon métallique, et à l'autre par une cloche en verre fort, mastiquée elle-même dans un raccord. Ces essais n'ont fourni que des résultats négatifs, pour des surpressions initiales de 76^{cm} de mercure, trois fois plus élevées que celles qui avaient permis d'observer la propagation dans des capacités de même ordre, dont la largeur était considérable. La capacité du tube employé était de 1^{lit} environ et les premiers essais furent effectués avec une charge amorce de $0^{gr},025$; de façon à conserver le rapport du poids de la charge amorce au volume total, tel que ce rapport avait été admis lors des expériences exécutées dans un récipient de 4^{lit}.

La propagation ne se produisant pas, on a employé alors, malgré le volume réduit du tube, la même amorce

de $0^{gr},1$ précédemment expérimentée. Cette fois encore, avec des surpressions ne dépassant pas 1 atmosphère, soit $2^{kg},06$ absolus par centimètre carré, aucune propagation n'a été observée. L'explosion de l'amorce, produite soit contre l'une des extrémités du tube, soit à une distance de 30^{cm}, n'a entraîné qu'une légère buée charbonneuse dans son voisinage immédiat.

Les résultats de ces essais sont relevés dans le Tableau suivant :

Tube en acier de 22^{mm} de diamètre et de $2^{m},89$ de longueur. Capacité : $1^{lit},098$.

Pression initiale.	Amorçage.		Observations.
76 + 17	$0^{gr},025$ fulminate.		1 expérience. Pas de propagation; buée charbonneuse sur le bouchon.
76 + 30,5	0,025 fulminate.		1 expérience. Pas de propagation; buée charbonneuse sur le bouchon.
76 + 38	0,025 fulminate.		1 expérience. Pas de propagation; buée charbonneuse sur le bouchon.
76 + 24	0,1	amorce placée au voisinage de l'extrémité.	1 expérience. Pas de propagation; buée charbonneuse sur le bouchon.
76 + 38,8	0,1		1 expérience. Pas de propagation; buée charbonneuse sur le bouchon.
76 + 61	0,1		1 expérience. Pas de propagation; buée charbonneuse sur le bouchon.
76 + 76	0,1		1 expérience.
76 + 38	0,1	amorce à 30^{cm} de l'extrémité.	3 expériences. Pas de propagation; buée charbonneuse sur le bouchon.
76 + 76	0,1		

Dans les trois dernières expériences, l'inflammation par fil rougi, sous la pression de 76^{cm}, avait été préalablement essayée sans résultat.

SUR LES DÉBUTS DE LA COMBINAISON ENTRE L'HYDROGÈNE ET L'OXYGÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

Les débuts de la combinaison chimique sont parfois entourés de quelque obscurité, de même que les débuts d'un grand nombre de phénomènes physiques et chimiques. L'établissement d'un régime régulier, en Chimie aussi bien qu'en Mécanique, en Acoustique, en Électricité, est d'ordinaire précédé par un état variable, dans lequel concourent des influences perturbatrices multiples, qui s'effacent dès que la réaction a pris une certaine intensité.

Il en est ainsi, en particulier, de la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, qui semble débuter vers 300°, et même au-dessus, avec des circonstances diverses, suivant la nature des parois des vases et autres matières en présence.

Sans prétendre nous prononcer en principe sur la limitation d'une réaction non réversible, opérée dans un système gazeux homogène, il convient de remarquer que les observations relatives à l'union des gaz, et spécialement à celle de l'hydrogène et de l'oxygène, appartiennent en général à un ordre de phénomènes plus compliqués; car elles comportent l'intervention des parois des vases et celle de réactions chimiques bien connues, entre la matière même de ces parois et les produits de la combinaison gazeuse; or ces réactions sont susceptibles de déterminer et de régler le phénomène.

Il est incontestable qu'en théorie on doit envisager ici, au lieu d'un système gazeux homogène, un système hétérogène, formé de gaz et de solides, et tenir compte des réactions qui se développent nécessairement à la surface de ces derniers. Celles-ci sont susceptibles de provoquer la formation de composés, tels que l'eau, dans des con-

ditions où ils ne prendraient pas naissance sous la seule influence des composants gazeux. Sans doute, dans un système gazeux homogène, tel que le mélange d'hydrogène et d'oxygène, envisagé à une température et à une pression données, les réactions seraient uniquement déterminées par les attractions mutuelles des molécules de ces deux gaz; c'est-à-dire par l'énergie potentielle mise en jeu lors de leur combinaison, donnant naissance à de l'eau.

Tandis que l'intervention des parois y ajoute les attractions et l'énergie potentielle correspondantes aux réactions de la matière propre de ces parois; laquelle est susceptible, suivant les cas, de former des hydrures, avec l'hydrogène, des oxydes avec l'oxygène : ce qui est le cas des parois métalliques; et même des parois de verre, contenant des oxydes alcalins, susceptibles de peroxydation. La matière des parois est encore capable de réagir sur les produits possibles de la combinaison des gaz, tels que l'eau : ce qui est le cas des parois de verre, ou de porcelaine vernie. Pour préciser davantage, dans la dernière circonstance, l'énergie potentielle totale, exercée à la surface des vases, répond à la somme de la chaleur dégagée par l'union des deux gaz, hydrogène et oxygène engendrant de l'eau, et de la chaleur dégagée par la réaction de cette eau sur les silicates alcalins qui constituent les parois des vases, avec formation d'hydrosilicates alcalins. En outre, l'alcali libre peut donner naissance à un peroxyde, en s'unissant avec l'oxygène : j'en donnerai tout à l'heure la preuve.

Il ne s'agit donc pas d'envisager une formation d'eau, préalable et indépendante, qui réagirait ensuite sur le verre : les deux réactions sont produites *simultanément*, par la somme des énergies présentes, conformément à l'explication générale que j'ai donnée des faits attribués autrefois aux *affinités prédisposantes* ([1]).

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 28. — *Leçons professées au Collège de France en* 1864 et 1865.

On doit également tenir compte, dans une certaine mesure, de la couche des gaz condensés à la surface des vases; couche dont l'influence sur les équilibres du système peut être toute différente de celle de l'atmosphère dilatée et libre, située au delà.

Ajoutons d'ailleurs que ces diverses actions de surface sont susceptibles d'être exercées par le verre dépoli préalablement à l'aide d'un agent chimique, tel qu'un acide ou un alcali; cet agent tendant à créer une surface poreuse et pénétrable par les gaz jusqu'à une certaine profondeur. Le verre devient même ainsi plus facilement attaquable par les divers réactifs, la surface polie, qui protège le tout à la façon d'un vernis, ayant disparu. C'est ce que confirmeraient, s'il en était besoin, les expériences de M. Gautier sur la pénétration graduelle du verre par l'argent réduit et sur la réduction du silicate de plomb du cristal par l'hydrogène.

Or il arrive souvent que l'addition d'une énergie complémentaire abaisse la température initiale d'une réaction chimique : Soit que cette énergie et les produits transitoires qui en résultent disparaissent dans le calcul de l'état final, ce qui est le cas du platine, formant un hydrure [1] et déterminant à froid l'union de l'hydrogène et de l'oxygène; ou bien encore le cas des peroxydes alcalins, réductibles par l'hydrogène, comme je l'établirai plus loin;

Soit encore que l'énergie complémentaire donne naissance à des produits spéciaux, qui subsistent dans l'état final : ce qui arrive pour les hydrosilicates alcalins résultant de l'action de la vapeur d'eau. En tout cas, Dulong et Thenard ont signalé autrefois cette influence de nombreux corps solides pour abaisser la température de combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XXIV, p. 381; 1823).

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXX, p. 519-538.

La réaction de l'eau sur les parois des vases, réaction facile à constater, a ainsi pour effet de substituer à une combinaison simple, opérée sur toute la masse d'un système homogène, un ensemble de réactions accomplies sur les parois seulement, et dans lesquelles interviennent des équilibres spéciaux. Or ceux-ci sont régis par un principe différent, le *principe des surfaces de séparation dans un système hétérogène*, principe dont j'ai signalé le rôle capital dans les équilibres chimiques (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXVI, p. 408; 1872; et *Essai de Mécan. chimique*, t. II, p. 96). Tels sont notamment les équilibres qui se manifestent lorsqu'un silicate alcalin est attaqué par l'eau, lors de la décomposition du verre, ou de la porcelaine vernie; ou bien lorsque les peroxydes alcalins sont décomposés par la vapeur d'eau, avec déplacement d'oxygène, susceptible d'exercer une réaction inverse, quand les proportions relatives sont modifiées.

Ces équilibres tendent à déterminer un rapport fixe entre la proportion d'eau libre, ou d'oxygène, susceptible d'exister au contact de la surface solide constituée par les silicates, et la proportion d'eau combinée dans les hydrosilicates : par là même, ils limitent la proportion d'eau dont la formation est susceptible d'être déterminée par les énergies présentes sur cette même surface. Ils sont d'ailleurs, en vertu même du principe qui préside à de tels équilibres, fonction de la densité relative des divers gaz présents dans l'atmosphère ambiante; attendu que cette densité en fait varier la masse relative dans la couche superficielle qui touche les parois du vase. A partir du moment où l'équilibre est établi, au contact de ces parois, entre la vapeur d'eau et les hydrosilicates alcalins, l'énergie potentielle qui a déterminé cet équilibre cesse d'intervenir et, par conséquent, d'ajouter ses effets à l'énergie mise en jeu entre l'hydrogène et l'oxygène, tendant à former de l'eau. Dans les conditions où cette der-

nière énergie serait insuffisante pour provoquer la formation de l'eau, au sein de la masse gazeuse proprement dite, la dernière formation doit donc s'arrêter.

On voit comment l'équilibre est déterminé par les réactions accomplies sur la paroi solide : c'est de ces réactions que dépend la limitation du phénomène dans les conditions actuelles : bref il s'agit, non d'une action de masses, mais d'une action de surfaces, c'est-à-dire d'un problème qui dépend de lois différentes de celles des équilibres développés en systèmes gazeux homogènes, d'après les théories de la Mécanique chimique.

Il suffit de rappeler à cet égard les expériences des auteurs les plus récents, tels que MM. Van t'Hoff, V. Meyer, A. Gautier et Hélier. Ces derniers, par exemple, admettent qu'à 300° la combinaison atteindrait, en dix-sept secondes, une limite qu'ils fixent vers 3,8 centièmes du mélange; tandis que, d'après V. Meyer [1], la combinaison, insensible encore au bout de dix jours de chauffe, à 300°, aurait atteint, au bout de soixante-cinq jours, dans trois vases différents : 9,5, 0,4 et 1,3 centièmes respectivement. J'ai obtenu des variations semblables dans les expériences récentes et plus développées dont je vais présenter les résultats. Cependant en somme, en opérant avec une même espèce de verre, les résultats offrent une certaine régularité, et une marche générale dont la signification ne paraît pas douteuse.

Ces expériences ont consisté à chauffer le gaz tonnant (mélange d'oxygène et d'hydrogène dans les proportions $H^2 + O$) : tantôt seul sous différentes pressions et à différentes températures; tantôt en présence de diverses matières, gazeuses, liquides ou solides, susceptibles de se combiner avec l'eau qui tend à prendre naissance, et par là même d'en déterminer la formation, tels que les acides (gaz chlorhydrique, fluorure de bore, acide sulfurique

---

[1] *Berliner Berichte*, t. XXVIII, p. 2807; 1895.

concentré liquide, anhydride phosphorique solide) et les alcalis (baryte anhydre, chaux anhydre, hydrate de potasse fondu). Dans la plupart des cas, sinon dans tous, interviennent des réactions étrangères, qui compliquent les phénomènes de combinaison directe.

Avant d'entrer dans le détail de ces expériences, exposons-en d'abord le dispositif.

I. — Dispositions expérimentales.

En général, j'ai opéré avec un système de deux tubes de verre concentriques (verre à base de soude), scellés à la lampe : l'un, par exemple, contenait l'oxygène, l'autre l'hydrogène, chacun sous un volume connu et sensiblement dans les rapports du gaz tonnant.

Décrivons les dispositions adoptées dans les conditions diverses de ces expériences, telles que :

1° Gaz tonnant pur, sous la pression atmosphérique;

2° Gaz tonnant, sous une pression réduite;

3° Gaz tonnant, en présence d'un autre gaz;

4° Gaz tonnant, en présence d'un liquide;

5° Gaz tonnant, en présence d'un solide;

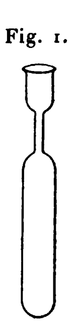
1° *Gaz tonnant pur, sous la pression atmosphérique.* — On prépare d'abord le tube à oxygène, qui est le plus petit, en étranglant à la lampe un tube de verre mince fermé par un bout, avec la précaution de conserver la portion ouverte formant entonnoir. La capacité contenue entre l'extrémité close et l'entonnoir doit être voisine de 6^{cc} à 7^{cc}; ce volume étant déterminé par les dimensions du tube concentrique dont il sera question tout à l'heure, et surtout par celles du tube de fer, qui devra renfermer le système et être immergé dans le bain d'huile.

L'étranglement doit être à peu près régulier, la partie étranglée longue de quelques centimètres, son diamètre intérieur voisin de deux millimètres, tel qu'il puisse

admettre ensuite un long tube effilé, destiné à amener l'oxygène.

Cela fait, on marque un point sur la partie effilée. On pèse le tube vide, puis on le remplit d'eau distillée jusqu'au point marqué, à l'aide d'un entonnoir effilé. Si l'eau s'élève un peu au-dessus, on enlève l'excès au moyen d'un tortillon de papier. La température de cette eau doit être con-

Fig. 1.



nue. Au besoin, on l'assure en immergeant le tube dans une grande conserve remplie d'eau, et munie d'un thermomètre. On pèse alors de nouveau le tube : la différence des deux pesées permet de calculer exactement le volume intérieur du tube, c'est-à-dire celui du gaz qui le remplace.

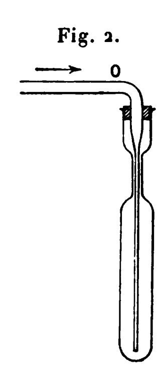
On expulse alors cette eau, en secouant le tube à plusieurs reprises; puis on le dessèche, en le chauffant avec précaution, tandis qu'on y projette le vent d'un soufflet, au moyen d'un tube effilé pénétrant jusqu'au fond.

Le tube une fois desséché, on y fait arriver, par un tube effilé plongeant au fond, un courant régulier d'oxygène sec et pur, développé par la décomposition du chlorate de potasse, jusqu'à expulsion totale de l'air initial. Un bouchon non serré ferme imparfaitement l'orifice du tube principal, et s'oppose au mélange de l'air extérieur avec l'oxygène dans la partie formant entonnoir.

Quand l'air a été expulsé, ce qui exige un volume d'oxygène égal à quinze ou vingt fois au moins celui du gros

tube, on retire doucement le tube effilé, sans interrompre le courant. On le remplace aussitôt en fermant l'orifice du bouchon avec le doigt, et l'on porte le tube à la lampe d'émailleur. A l'aide d'un fin jet de flamme, on ferme le tube au point marqué sur la partie effilée. Cette manipulation est délicate; car il faut éviter d'échauffer la partie élargie, ce qui dilaterait le gaz inté-

Fig. 2.



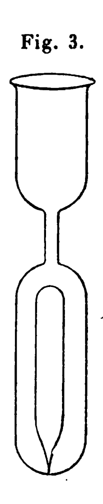
rieur. Mais, avec un peu d'habitude, on réussit à clore la partie effilée presque instantanément; de telle façon que le volume total du gaz intérieur, ramené à la température initiale, ne subit pas une variation supérieure à $\frac{1}{200}$. On a vérifié que ce résultat pouvait être obtenu aisément, dans des essais parallèles, en cassant ensuite la pointe effilée sous le mercure et mesurant le poids, c'est-à-dire le volume du mercure, qui rentre dans le tube à ce moment, sous la pression atmosphérique.

On mesure le baromètre et le thermomètre, aussitôt après clôture du tube; ce qui permet de calculer le volume de l'oxygène, réduit à la température et à la pression normale. Ce gaz est d'ailleurs pris sec.

Il convient maintenant de disposer l'hydrogène. Quand on opère sous la pression ordinaire, ce gaz est placé dans un tube enveloppant. A cet effet, on choisit un tube, fermé par un bout, plus large que le tube à oxygène et d'une

longueur convenable, et également résistant. Observons que la pression des gaz, à aucun moment, n'est susceptible de dépasser $2^{atm},5$; du moins lorsqu'on demeure au-dessous des températures susceptibles de déterminer une combinaison explosive. On peut prendre, par exemple, une capacité quadruple ou quintuple, déterminée par un jaugeage grossier. On y place le tube à oxygène, déjà scellé, la

Fig. 3.



pointe en bas, et l'on étrangle le tube extérieur à la lampe, à un point tel que sa capacité intérieure soit à peu près triple de celle du tube à oxygène : le volume qui reste, à la suite du déplacement produit par celui-ci, est ainsi double, et même un peu plus. Pour observer ces proportions approximatives, il faut quelque habitude.

Cela fait, on pèse le tout; puis on remplit d'eau distillée le large tube, à l'aide d'un entonnoir effilé, jusqu'à un point marqué sur l'effilure du tube, et on le pèse de nouveau. Le poids de l'eau indique le volume intérieur. Si ce volume est exactement double de celui de l'oxygène, il ne reste plus qu'à le remplir d'hydrogène. Mais cela n'arrivera que d'une façon exceptionnelle, le volume intérieur étant d'ordinaire un peu plus fort qu'il ne convient, c'est-à-dire

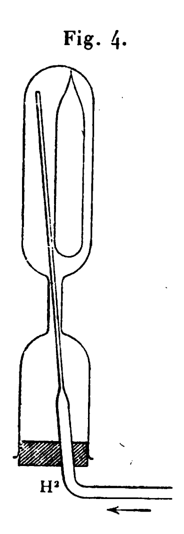
que le double de celui de l'oxygène. S'il était moindre, il faudrait casser le gros tube, retirer le tube à oxygène et recommencer l'opération.

S'il est plus fort, on retire l'eau avec précaution : par exemple en refoulant de l'air dans le gros tube, au moyen d'un tube effilé et d'une soufflerie. On achève d'enlever les dernières traces d'eau, en chauffant avec précaution le tube pendant qu'on y insuffle de l'air.

Toutes ces manipulations exigent quelque précaution, pour ne pas briser la pointe du tube à oxygène.

Cela fait, on reporte le gros tube devant la lampe à émailleur, et l'on en diminue un peu la capacité, en ramollissant et écrasant un peu la partie élargie. Après refroidissement, on recommence le jaugeage comme plus haut. Ces opérations veulent de la patience et un peu de dextérité. Cependant, avec un peu d'habitude, on arrive, au bout de deux ou trois tâtonnements au plus, à régler le volume du tube extérieur à un centième près.

Fig. 4.



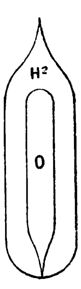
Au besoin, si l'on avait à un certain moment dépassé le but, on pourrait regonfler légèrement le gros tube à la

lampe. En tout cas, on connaît finalement très exactement la capacité de ce gros tube, capacité susceptible d'être remplie d'hydrogène.

Finalement, le gros tube étant sec, on le retourne et l'on y introduit un tube effilé, qui amène de l'hydrogène pur et sec, arrivant au bout de la partie close.

Quand tout l'air a été déplacé, on enlève le tube adducteur d'hydrogène; on pose le doigt sur l'orifice du bouchon et l'on porte à la lampe d'émailleur, de façon à clore, avec les mêmes précautions que plus haut. On obtient ainsi deux tubes concentriques, renfermant l'oxygène et l'hydrogène, chacun sous un volume connu, sensiblement dans les proportions du gaz tonnant.

Fig. 5.



On secoue avec précaution le système, jusqu'à ce que l'on ait brisé la pointe du tube intérieur à oxygène, de façon à déterminer le mélange; cette pointe étant assez fine pour se briser au moindre choc contre un corps dur.

La capacité totale des deux tubes est voisine de 20^{cc}.

On introduit le système dans un tube de fer à tête vissée; de façon à isoler les tubes de verre des matières constitutives du bain de chauffage (eau, huile, ou alliage métallique). Puis on immerge ce tube, verticalement, dans le bain d'huile par exemple. Le bain et les tubes de fer et de verre présentent les dispositions que j'ai imaginées en 1850 et que j'ai constamment employées depuis dans d'innom-

brables expériences; elles assurent toute sécurité à l'opérateur.

La masse et la disposition du bain d'huile permettent de réaliser des températures constantes avec beaucoup plus de régularité, d'uniformité et de précision que celles de bains horizontaux, échauffés par l'intermédiaire de l'air ou d'une masse de fonte.

Quand l'expérience est terminée, on laisse tomber la température du bain et, sans attendre que l'huile se soit épaissie trop fortement par refroidissement total, on ouvre le couvercle de la marmite; on saisit avec un torchon et l'on enlève les tubes de fer, que l'on dépose dans une boîte, en les maintenant verticaux, ou légèrement inclinés. Lorsqu'ils sont tout à fait froids, on dévisse la tête du tube de fer, on incline celui-ci presque horizontalement et l'on fait glisser très doucement le tube de verre qui s'y trouve, jusqu'à ce que sa pointe se présente à l'orifice du tube de fer. On la saisit alors à la main et l'on retire le tube de verre. Il ne reste plus qu'à extraire et recueillir les gaz qu'il renferme.

A cet effet, on dispose, sur une grande cuve à mercure, une éprouvette de verre, de capacité suffisante, à dôme épais, d'une longueur inférieure de quelques centimètres à celle du tube de verre, et d'un diamètre au contraire plus grand de 1^{cm} à 2^{cm}. On la remplit de mercure et on la tient d'une main, son ouverture étant en bas, son dôme en haut. De l'autre main, on fait glisser doucement le tube de verre jusqu'à ce que sa pointe touche le dôme; en évitant d'introduire la moindre bulle d'air dans l'éprouvette pendant cette opération. A ce moment, on casse la pointe du tube de verre contre le dôme, par des secousses et une agitation convenables. Une partie des gaz s'échappe dans l'éprouvette enveloppante. On secoue alors le tube de verre plus fortement, de façon à en briser la tête; ce qui permet de faire passer presque tous les gaz dans l'éprouvette; surtout si l'on a soin de saisir entre les doigts, sous le mercure, le tube de

verre, par sa partie inférieure, et de l'abaisser convenablement.

Si le tube à oxygène a été défoncé des deux bouts, dans le cours des manipulations, la totalité des gaz monte ainsi dans l'éprouvette et il ne reste qu'à retirer le tube de verre par la partie inférieure. Mais il arrive d'ordinaire que le tube à oxygène est ouvert seulement par en bas et qu'il retient une portion des gaz. Il est même difficile, dans la plupart des cas, de s'assurer s'il n'en est pas ainsi, à cause de l'opacité du mercure.

C'est pourquoi, lorsque aucune portion de gaz ne paraît plus passer du tube de verre dans l'éprouvette, il convient de disposer sur la cuve une seconde éprouvette de même diamètre, pleine de mercure, et d'y transvaser le gaz de la première, inclinée jusqu'à retournement, en interposant au besoin un entonnoir de verre renversé pour ne rien perdre. Il arrive à ce moment que tout ou partie des gaz demeurés dans le tube à oxygène sort de ce tube et se dégage dans la deuxième éprouvette. On ramène la première éprouvette à sa position initiale et, pendant ce mouvement, une nouvelle portion des gaz du tube à oxygène remonte dans l'éprouvette.

On fait passer cette portion dans la deuxième éprouvette, en opérant comme plus haut; et l'on répète ces petites manipulations, plus longues à décrire qu'à exécuter, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus aucun gaz.

Pour vérifier qu'il en est ainsi, on introduit alors, audessous de la première éprouvette et des tubes qu'elle renferme un morceau de fer cylindrique (appelé *goujon*), tenu à la main et à l'aide duquel on brise les tubes de verre : opération d'autant plus facile que ces tubes sont des tubes à essais assez minces. Ces tubes étant ainsi ouverts de part et d'autre, on achève d'en faire passer les gaz dans les éprouvettes; on les réunit enfin dans un tube gradué.

Dans les conditions ci-dessus, un tube gradué de 20^{cc} à

25^{cc} suffit. On réalise ainsi les conditions de mesures exactes à $\frac{1}{500}$ près, qui sont applicables à l'emploi de semblables tubes, gradués par des méthodes exactes ([1]); de tels tubes prennent instantanément la température de la cuve à mercure, au sein de laquelle ils peuvent être complètement immergés.

On mesure le volume des gaz recueillis, ainsi que la température de la cuve et la pression barométrique. Dans le cas où il y a eu combinaison partielle, les gaz sont saturés de vapeur d'eau, dont on connaît la tension à la température actuelle, par les Tables de Regnault.

On fait ensuite l'analyse de ces gaz, c'est-à-dire que l'on absorbe l'oxygène restant au moyen du pyrogallate de potasse, le résidu étant de l'hydrogène pur. Comme contrôle, on fait détoner cet hydrogène, avec une dose convenable d'oxygène pur.

Par ces épreuves, on vérifie s'il y a eu absorption partielle de l'oxygène, ou de l'hydrogène, en vertu de réactions indépendantes de la formation de l'eau : contrôle indispensable, ces circonstances se présentant dans un certain nombre de cas.

La comparaison des données de volume ainsi obtenues, avec le volume initial (réduit aux mêmes température et pression) permet de calculer la proportion d'eau réellement formée et de vérifier si cette proportion répond exactement à la diminution de volume observée.

2° *Gaz tonnant sous pression réduite.*

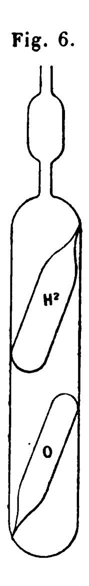
J'ai fait quelques expériences sous pression réduite, à la fois pour examiner l'influence de la pression et celle des gaz étrangers. Dans ces expériences, on opère un peu différemment. On remplit séparément un tube d'oxygène et un tube d'hydrogène, en observant le rapport 1 : 2 entre

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XIV, p. 279.

les volumes des deux gaz inclus dans les deux tubes scellés. Ces deux tubes sont alors placés l'un au-dessus de l'autre, dans un tube plus grand, dont la capacité est calculée de façon à établir un rapport déterminé entre cette capacité et la somme des deux volumes d'oxygène et d'hydrogène réunis : soit par exemple 3 : 1, condition où la pression initiale de ces gaz serait réduite à celle qui correspond au

Fig. 6.



quart de la capacité totale. On tient compte, d'ailleurs, du volume occupé par la matière des deux tubes intérieurs, volume qui représente une très petite fraction de celui des gaz. On introduit dans le gros tube les deux tubes plus petits, puis on étrangle le gros tube, comme plus haut.

Observons que, dans la pratique, il est assez pénible de modifier la capacité du tube enveloppant, par des jaugeages successifs, suivis chacun d'une dessiccation. Cependant j'ai pu réaliser cette manipulation. Mais, lorsqu'on veut déterminer seulement la signification générale du phénomène, il est plus commode d'évaluer à l'avance à peu près le rapport de la capacité vide et de la jauger une seule

fois exactement par pesée d'eau. Si l'on se proposait d'établir une relation générale entre la condensation des gaz et leur vitesse de combinaison, on prendrait alors soin de construire plusieurs gros tubes de capacité inégale, qui serviraient à établir une courbe définissant le phénomène.

Quoi qu'il en soit, les petits tubes étant placés dans le grand, et celui-ci étranglé en entonnoir, on fait subir à l'entonnoir un second étranglement, qui permet de chausser un caoutchouc épais et court, joint à une trompe à écoulement de mercure. On fait alors le vide dans le gros tube, aussi complètement que possible, et l'on scelle le premier étranglement à la lampe.

Il ne reste plus qu'à briser, par des secousses convenables, les pointes des deux tubes à oxygène et à hydrogène pour obtenir un mélange des deux gaz sous une pression réduite.

Le chauffage, l'ouverture des tubes et la récolte des gaz se font comme plus haut.

3° *Gaz tonnant en présence d'un autre gaz.*

Le dispositif est semblable à celui qui vient d'être décrit pour opérer sous pression réduite. Seulement, au lieu de faire le vide dans le gros tube enveloppant, on le remplit avec le gaz voulu, par déplacement. J'ai opéré ainsi notamment avec le gaz chlorhydrique, avec le fluorure de bore, avec l'acide sulfureux, etc.

4° *Gaz tonnant en présence d'un liquide.*

Dans ce cas, si le liquide n'a pas de tension sensible, comme l'acide sulfurique, on l'introduit à l'avance, sous un poids connu, dans le tube à oxygène; en tenant compte du volume du liquide, bien entendu, lorsqu'on évalue le volume de l'oxygène inclus. Le reste des manipulations a lieu comme plus haut.

Si le liquide possède une tension, comme l'eau, on peut

soit tenir compte de cette tension dans l'évaluation du volume; soit mettre le liquide dans une ampoule de verre soufflée, très mince, à peu près complètement remplie, que l'on brisera ensuite, après la clôture des tubes. On tient compte, bien entendu, du volume de cette ampoule.

5° *Gaz tonnant en présence d'un solide.*

Ce cas n'offre pas de difficulté, si le solide ne s'altère pas instantanément au contact de l'atmosphère. On le réduit en poudre fine, et on le place dans le tube à oxygène, avant de remplir celui-ci. On peut encore l'introduire dans le tube enveloppant, par la tubulure, avant d'y faire passer l'hydrogène. Dans tous les cas, on en détermine le poids. Ceci a été fait avec la chaux vive, notamment.

Mais il existe des corps, tels que l'anhydride phosphorique, qui attirent la vapeur d'eau atmosphérique trop rapidement pour que ce procédé donne des garanties suffisantes.

Dans ce cas, on a disposé d'abord le tube à oxygène à vide, c'est-à-dire plein d'air, l'effilure de l'entonnoir étant suffisamment large pour admettre un tube à gaz de 1^{mm} de section intérieure. Puis on a placé l'acide phosphorique anhydre du commerce dans une grande nacelle de porcelaine, disposée vers le milieu d'un gros tube de verre vert, et on l'a sublimé au sein d'un courant d'oxygène sec, au travers du tube étroit à gaz et de l'entonnoir, clos lui-même par un bouchon muni d'une tubulure extérieure. On peut ainsi, avec un peu d'habitude, condenser, dans le tube à oxygène, jusqu'à 1^{gr} d'anhydride phosphorique pur. Cela fait, on retire le tube étroit à gaz et l'on ferme aussitôt à la lampe l'étranglement du tube à oxygène.

Telles sont les principales dispositions que j'ai adoptées pour l'exécution de mes expériences. J'ajouterai, pour ne rien omettre, que j'en ai encore réalisé quelques-unes avec

des cloches courbes, dont l'extrémité close plongeait dans un bain d'huile ou d'alliage, maintenu à température fixe; tandis que l'extrémité ouverte était immergée sous une cuve à mercure. Mais cette manière de procéder est beaucoup moins sûre et moins régulière. En effet, d'une part, le gaz n'est pas chauffé au même degré dans toutes ses parties ; l'eau, formée dans la région chauffée, va se condenser dans la région froide. D'autre part, le mercure intervient chimiquement dans un certain nombre de cas, spécialement en présence des acides chlorhydrique, sulfurique, etc. Aussi, après avoir fait quelques expériences de ce genre, ai-je dû y renoncer. Cependant elles ont fourni, comme je le dirai, certains renseignements intéressants.

II. — Union de l'hydrogène et de l'oxygène, a basses températures, dans les vases de verre, sans l'intervention d'aucun réactif.

1. Je rappellerai d'abord une observation que j'ai publiée il y a quelques années, et dans laquelle le mélange tonnant sec, préparé par électrolyse, et conservé pendant dix ans sous une pression voisine de la pression atmosphérique, aux températures ambiantes, et à la température ordinaire, dans un flacon clos, n'a donné lieu à la formation d'aucune trace d'eau, liquide ou vaporisée.

2. 100 volumes du mélange tonnant normal, $H^2 + O$, sec, placé le 11 juin 1897 à la température de 19°, sous une pression de $0^m,758$, dans une éprouvette sur le mercure, ont été examinés le 16 juillet 1897, à la température de 27°. Le volume (réduit) et la composition du mélange n'avaient subi aucun changement. Cette expérience est donnée ici, parce qu'elle a été accompagnée de mesures précises.

3. Dans d'autres expériences parallèles, exécutées à la température ordinaire, le mélange tonnant a été placé sur le mercure, en présence de divers corps capables d'absorber à mesure l'eau qui aurait pu se former : tels que la

baryte anhydre, BaO, l'hydrate de potasse tout récemment fondu, KOH, l'anhydride phosphorique, P^2O^5, le chlorure de zinc récemment fondu, $ZnCl^2$. Ces expériences, poursuivies du 11 juin (19°) au 16 juillet (27°), n'ont manifesté aucun changement : soit dans le volume (réduit) du mélange gazeux, soit dans la proportion de ses composants.

Il est permis d'en conclure qu'il ne se forme aucune trace appréciable d'eau, dans ces conditions.

D'autres essais, exécutés avec l'acide sulfurique pur, SO^4H^2, et le gaz chlorhydrique, HCl, toujours sur le mercure, ont donné lieu à des réactions spéciales, dans lesquelles ce métal est intervenu : j'en parlerai ailleurs.

4. 100 volumes du mélange tonnant ont été introduits dans une éprouvette de verre mince, sur le mercure. Cette éprouvette était entièrement entourée d'un manchon de verre, dans lequel on a fait circuler de la vapeur d'eau; de façon à porter le mélange à la température de 100° et à l'y maintenir plusieurs heures.

Il n'y a eu ni diminution de volume, ni changement dans la composition du mélange gazeux.

5. La même expérience a été faite en présence de la baryte anhydre, et en présence de l'anhydride phosphorique, à 100°. Il n'y a eu ni diminution de volume, ni changement de composition.

6. Même expérience avec le mélange tonnant, en présence de la baryte anhydre; l'éprouvette étant entièrement entourée d'un manchon de verre, dans lequel a circulé de la vapeur d'aniline, à 182°, pendant deux heures trente minutes. Ni diminution de volume, ni changement de composition.

Il paraît résulter de ces faits que, jusqu'à 182°, il n'y a pas combinaison appréciable entre l'oxygène et l'hydrogène, sous la pression ordinaire.

7. Le mélange tonnant seul a été placé dans une cloche courbe sur le mercure, et l'on a chauffé la branche

recourbée dans un bain d'huile, à 200°, pendant une heure. Il n'y a eu aucun changement de volume.

8. Mêmes dispositions, mélange tonnant seul, 250°, deux heures. Pas de changement.

9. Mêmes dispositions, mélange tonnant seul, 280°, deux heures. Diminution de volume, s'élevant à 1,5 centième.

La disposition des expériences 7, 8, 9 laissait à désirer, en raison de l'absence d'échauffement d'une partie considérable du mélange gazeux. Elle offrait toutefois cet avantage, que l'eau formée avait pu se condenser à mesure, dans la partie froide de l'appareil.

J'ai cru devoir répéter ces expériences avec le système de tubes concentriques, décrit à la p. 40. Ce système était chauffé en totalité dans un bain d'huile, et sans l'intervention du mercure.

Voici les résultats de cette nouvelle série :

10, 11, 12. Tubes concentriques. Mélange tonnant pris sous la pression normale à froid, puis chauffé au bain d'huile, à 280° : ce qui en double à peu près la pression.

Sur 100 volumes, après refroidissement, on trouve, le gaz étant réduit à la pression normale, à 0° et à l'état sec les résultats suivants.

Trois tubes semblables ont été chauffés simultanément pendant des temps inégaux :

Au bout de	5^h,	diminution.....	7,1	centièmes.
»	26^h,	»	11,9	»
»	116^h,	»	13,6	»

Ces chiffres, à première vue, paraîtraient répondre à une combinaison progressive lente. Cependant, l'analyse du gaz restant a montré, dans les trois cas, une absorption d'oxygène un peu supérieure au tiers de la diminution totale : ce qui accuse une réaction secondaire.

A 250° la combinaison se manifeste déjà ; mais elle est à peine sensible.

Les phénomènes d'ailleurs sont loin d'offrir, dans tous

les cas, la régularité que semblaient accuser les essais précédents. En effet :

13 et 14. Deux expériences simultanées ayant été exécutées à 250° (tubes concentriques au bain d'huile) : après cinq heures, l'un des tubes a fourni d'abord une diminution de 4 centièmes ; l'excès d'oxygène disparu était très sensible. Mais le second tube, ayant été chauffé consécutivement pendant cinq heures de plus, à 280°, a donné lieu à une diminution de 52 centièmes dans le mélange tonnant : valeur énorme et anormale qui paraît accuser le développement plus rapide de la réaction, amorcée dans ce tube sous l'influence de quelque condition accidentelle; à moins cependant que la combinaison n'ait eu lieu au moment même de l'ouverture du tube, sous l'influence du choc qui a brisé la pointe, comme dans les expériences 31-32, citées plus loin (p. 57).

15. Au contraire, dans un autre essai exécuté à 315° (tubes concentriques au bain d'huile), après cinq heures, j'ai trouvé une diminution de volume de 5 centièmes seulement. J'avais opéré cette fois sur deux tubes semblables, chauffés simultanément : l'un a donné une diminution de 4,6 ; l'autre, de 5,4 ; moyenne, 5,0. Il ne s'agit donc pas d'un phénomène attribuable à quelque erreur.

V. Meyer ([1]) a publié des observations analogues. A 358°, il a obtenu, après cinquante heures, 1,6 centième combiné ; avec cent vingt heures, 1,9 ; 16,4 ; 0,5 ; 0,7 ; 1,2. Dans une série d'essais à 300°, soixante-cinq jours, dans six tubes : 9,5, 0,4 et 1,3.

Cette variabilité, pour des essais exécutés par des observateurs très exercés et dans des conditions en apparence semblables, accuse l'intervention de causes pertubatrices, capables d'amorcer la combinaison tantôt d'une façon, tantôt d'une autre. Il n'a pas été possible jusqu'ici d'éliminer complètement ces perturbations, de façon à saisir la loi

([1]) *Berliner Berichte*, t. XXVIII, p. 2804 ; 1895.

propre au système isolé, hydrogène et oxygène, envisagé indépendamment des actions chimiques secondaires, déterminées par les matières mêmes des parois, et susceptibles elles-mêmes, soit d'une limite spéciale, soit d'une reproduction indéfinie.

Néanmoins, l'ensemble de mes expériences offre une régularité générale, attribuable à la similitude des matériaux et des manipulations, et il met en évidence certaines de ces causes perturbatrices, ainsi que les mécanismes spéciaux qui y interviennent.

Donnons d'abord, comme termes de comparaison, des expériences faites avec le mélange tonnant, sous pression réduite.

16. Le tube à hydrogène contenait $12^{cc},4$; le tube à oxygène $6^{cc},2$; la capacité totale du tube enveloppant étant 75^{cc}. Le rapport de ces volumes, soit $\frac{18,6}{75} = \frac{1}{4}$ sensiblement; la pression, à 280°, étant la moitié de la pression normale au début de l'expérience.

On a chauffé le système pendant $3^h 30^m$, à 280°. La diminution du volume gazeux s'est élevée à 5,4 centièmes. L'oxygène disparu était très voisin de la moitié du volume de l'hydrogène entré en combinaison.

17. On a chauffé simultanément le système suivant.

Le tube à hydrogène contenait $12^{cc},2$; le tube à oxygène, $6^{cc},1$. La capacité totale du tube où l'on a logé les deux précédents était de 66^{cc}. Le rapport de ces volumes, soit $\frac{18,3}{66} = \frac{1}{3,6}$ sensiblement. On a chauffé ce système à 280°, pendant vingt-quatre heures. La diminution du volume gazeux a été de 12,3 centièmes; l'oxygène disparu surpassant d'un vingt-cinquième celui qui répondait à l'hydrogène changé en eau.

Ces deux expériences, comparées entre elles, indiquent une combinaison progressive. Mais, circonstance singulière, les proportions combinées dans le même temps, à la

température de 280°, sont à peu près les mêmes que dans l'expérience 10, où la matière était quatre fois plus condensée.

Ce résultat ne s'accorde pas avec une relation observée à diverses reprises et qui semblerait générale, d'après laquelle la vitesse d'une réaction pour un même système gazeux croît avec la condensation de la matière. C'est encore là une preuve qu'il ne s'agit pas d'une combinaison immédiate entre l'hydrogène et l'oxygène, mais d'un phénomène déterminé par quelque réaction secondaire des parois.

Dans aucune des expériences précédentes, la réaction n'a paru tendre vers une limite déterminée; toutes ayant manifesté un caractère progressif, avec un ralentissement d'ailleurs croissant. Les données ne sont d'ailleurs ni assez nombreuses ni assez régulières pour que l'on puisse calculer le temps nécessaire à une réaction supposée totale. En évaluant celle-ci par une formule hyperbolique, elle eût exigé plusieurs centaines, et même plusieurs milliers d'heures, pour s'accomplir.

D'autre part, jusqu'à 100° et même 180°, la combinaison semble tout à fait nulle.

III. — Union de l'hydrogène avec l'oxygène en présence des corps déshydratants de nature acide.

Examinons maintenant les réactifs réputés déshydratants, parce qu'ils sont très avides d'eau. Ces réactifs devraient, d'après les idées reçues, accélérer la combinaison; en supposant celle-ci régie dès ses débuts par la loi d'un certain équilibre, limité soit par la réaction inverse, soit même par la simple présence de la vapeur d'eau déjà formée. Il semble que la présence d'un composé, susceptible de s'unir à mesure avec l'eau qui prend naissance, doive rendre la réaction plus rapide et tendre à l'accomplissement total. Au contraire, l'influence du corps déshydratant n'est pas nécessairement accélératrice, si aucun

équilibre de ce genre n'est susceptible de se produire.

J'ai choisi les principaux composés avides d'eau; étant arrêté seulement par cette condition que de tels composés n'exercent d'action chimique ni sur l'oxygène, ni sur l'hydrogène initiaux, et ne décomposent pas l'eau finale. J'ai d'ailleurs mis en œuvre des corps pris sous les trois états, solide, liquide et gazeux, tels que :

Des *gaz,* formant un mélange homogène avec le système hydrogène et oxygène;

Des *liquides,* pouvant, d'une part, dissoudre une partie de ce système, et, d'autre part, y disséminer leur vapeur : ce qui donne lieu à des mélanges complexes, en partie homogènes. Ils comprennent une région de dissolution liquide, où les deux gaz se trouvent d'ailleurs dissous en proportions inégales; et une région gazeuse, où les deux gaz sont mélangés avec la vapeur du dissolvant : les deux régions étant séparées par une surface liquide;

Enfin des *solides,* donnant naissance à un système hétérogène, où les actions s'exercent seulement sur la surface de séparation; c'est-à-dire dans des conditions analogues à celle de la surface même des vases, métalliques ou vitreux, qui contiennent le mélange gazeux.

Au point de vue chimique, les corps que j'ai employés sont les uns de nature acide, tels que : l'acide chlorhydrique, le fluorure de bore, et l'acide sulfureux, gazeux; l'acide sulfurique, liquide; l'anhydride phosphorique, solide; les autres de nature alcaline, tels que la baryte anhydre, la chaux vive, solides; l'hydrate de potasse, fusible à une certaine température.

Je vais citer d'abord des expériences faites en présence de l'acide chlorhydrique, susceptible de former des hydrates, au moins jusque vers 130°; le fluorure de bore, gaz excessivement avide d'eau et susceptible de former un acide hydrofluoborique, et l'anhydride phosphorique, matière solide qui agit seulement au contact.

18. Gaz chlorhydrique, HCl, et mélange tonnant $H^2 + O$. Rapport entre les volumes mesurés à la pression normale : $\frac{(H^2+O)}{HCl} = \frac{20,5}{49,5} = \frac{1}{2,4}$; soit $\frac{1}{3,4}$ pour la condensation du mélange tonnant.

On chauffe à 100°, pendant vingt quatre heures. On retrouve exactement le même volume du gaz tonnant, dans les mêmes proportions.

La tendance à former un hydrate, qui existe réellement à 100°, n'a donc pas déterminé la formation de l'eau.

19. Gaz chlorhydrique, HCl, et mélange tonnant $H^2 + O$. Rapport initial entre le volume du gaz chlorhydrique et celui du mélange $(H^2 + O)$: $\frac{19,3}{57,7} = \frac{1}{2,3}$ sensiblement; soit $\frac{1}{3,3}$ pour la condensation du mélange tonnant. Les tubes à oxygène et à hydrogène étaient enfermés dans un tube plus large, que l'on a rempli de gaz chlorhydrique par déplacement.

On a chauffé pendant trois heures trente minutes, à 280°; simultanément avec l'expérience 13. Après l'expérience, le volume du mélange tonnant avait diminué de 6 centièmes : l'oxygène étant absorbé en léger excès. Le gaz chlorhydrique avait attaqué le verre; mais son absorption était peu marquée (1^{cc} environ sur 58^{cc}).

La proportion ainsi combinée ne diffère guère de celle observée pour des conditions de température et de durée semblables, dans l'expérience 16; soit 5,4 centièmes, avec une raréfaction pareille du mélange tonnant, dans un espace vide comparable : le rapport du volume de $H^2 + O$ au volume total étant 1 : 4. Le gaz chlorhydrique ne semble donc pas avoir exercé une influence spéciale sur la formation de l'eau, pas plus à 280° qu'à 100°.

20. Une expérience semblable, avec le rapport $\frac{1}{2,3}$ entre HCl et $H^2 + O$, soit $\frac{1}{3,3}$ pour la condensation du gaz tonnant, a fourni le même nombre sensiblement, au bout de

vingt-quatre heures à 280°. Le verre, fortement attaqué, avait absorbé 13^{cc} de HCl. Il semble que cette attaque profonde ait eu pour effet de ralentir la combinaison.

21. Gaz fluoborique, BF^3, et mélange tonnant, $H^2 + O$. Rapport initial des volumes $\frac{(H^2+O)}{BF^3} = \frac{19,9}{46,1} = \frac{1}{2,3}$; soit $\frac{1}{3,3}$ pour la condensation du mélange tonnant.

On chauffe à 100° pendant vingt-quatre heures.

Action nulle sur le mélange tonnant.

22. Gaz fluoborique, BF^3, et mélange tonnant, $H^2 + O$. Rapport initial entre le volume de BF^3 et celui du gaz tonnant $\frac{18,8}{46,2} = \frac{1}{2,5}$ sensiblement; soit $\frac{1}{3,5}$ pour la condensation du mélange tonnant. On chauffe pendant trois heures trente minutes, à 280°; ce chauffage est simultané avec 16 et 19.

Diminution du mélange tonnant : 3 centièmes.

Un peu de fluorure de bore a été absorbé par le verre, qui est attaqué; soit 3^{cc} sur 46^{cc},2.

23. Même système. Rapport initial en volume

$$\frac{(H^2+O)}{BF^3} = \frac{22,2}{57,8} = \frac{1}{2,6};$$

soit $\frac{1}{3,6}$ pour la condensation du mélange tonnant. On chauffe vingt-quatre heures, à 280°. Expérience simultanée avec 17 et 20.

Diminution du mélange tonnant : 4 centièmes. Volume du fluorure de bore absorbé par le verre, 10^{cc} sur 57^{cc},8. Verre fortement attaqué.

D'après ces expériences, le fluorure de bore semblerait exercer une influence de ralentissement sur la combinaison. Rappelons qu'il en a été de même lors du deuxième essai fait avec le gaz chlorhydrique n° 20. Ces effets coïncident d'ailleurs avec une attaque du verre de plus en plus prononcée sous l'influence du temps; ce qui serait conforme à l'opinion d'après laquelle la réaction des deux gaz aurait été déterminée par la nature chimique de la

surface des vases qui renferment le système tonnant. Ajoutons d'ailleurs que l'attaque du verre donne lieu à une certaine formation d'eau, dans ces circonstances.

24. *Gaz sulfureux*, SO^2, *sec*. — 1 volume de $H^2 + O$ et 2,3 volumes de SO^2, à 100°. Condensation $\frac{1}{3,3}$. Vingt-quatre heures. Tube scellé. Action nulle. On remarquera que SO^2 sec ne réagit ni sur H^2 ni sur O, séparément, dans ces conditions. J'avais déjà noté son absence de réaction sur l'oxygène sec à 100°, dans des expériences précédentes. On sait qu'il en est tout autrement de l'oxygène humide, lequel forme rapidement de l'acide sulfurique, même à la température ordinaire.

25. Même mélange. Rapport des volumes : 1 : 2,5. Condensation $\frac{1}{3,5}$. Vingt-quatre heures à 280°. L'hydrogène demeure sensiblement inaltéré; tandis que 15 centièmes de l'oxygène sont absorbés. Il se forme des sulfates alcalins, produits par les alcalis du verre et faciles à constater. La formation simultanée de l'eau a été plutôt entravée qu'accélérée, dans cette circonstance.

26. *Anhydride phosphorique*, P^2O^5, *et mélange tonnant*, $H^2 + O$. — Contact à froid, pendant trente-six jours : aucune combinaison. On opérait sur le mercure.

27. On a opéré à 100°, dans une éprouvette sur le mercure, sous une pression voisine de la normale. Au bout de cinq heures trente minutes, aucune combinaison.

Les expériences ont été poursuivies à 280°, au sein de tubes concentriques scellés, sans mercure; elles ont donné lieu dans les premiers essais à des complications, les unes prévues, les autres inattendues, et qui vont être signalées.

28. En effet, l'anhydride phosphorique même parfaitement blanc, lequel n'avait pas exercé d'action à 100°, étant chauffé avec le mélange tonnant vers 280°, pendant huit heures, a absorbé l'oxygène en dose considérable. Ainsi 28 centièmes de l'oxygène ont disparu, pour 5 centièmes d'hydrogène non retrouvés. Ce résultat s'explique

par la présence de l'anhydride phosphoreux, ou d'un autre produit d'oxydation incomplète du phosphore.

29. Dans une autre expérience semblable, à 280°, exécutée avec 0gr, 25 de P^2O^5, il y a eu 20 pour 100 d'oxygène absorbé, pour 5,4 pour 100 de l'hydrogène initial disparu dans un autre essai semblable exécuté avec 0gr, 30 de P^2O^5.

30. Enfin, dans un essai analogue, exécuté avec 0gr, 30 de P^2O^5, à 280°, pendant vingt-six heures, il est resté seulement de l'hydrogène, tout l'oxygène ayant été absorbé.

31-32. La circonstance suivante, qui s'est présentée deux fois sur quatre, est plus singulière. Après chauffage à 280°, pendant vingt heures, d'un tube renfermant P^2O^5 du commerce, en présence de $H^2 + O$, ce tube a été introduit comme à l'ordinaire sur la cuve à mercure, au sein d'une large éprouvette, renversée et remplie de mercure. On a choqué la pointe du tube contre le dôme de l'éprouvette, assez vivement pour la briser. Or, à ce moment, le mélange tonnant contenu dans le tube s'est enflammé et a fait explosion. Le fait, je le répète, s'est reproduit deux fois sur quatre. Il ne s'est d'ailleurs manifesté avec aucune autre substance que l'anhydride phosphorique, dans le cours de mes nombreux essais; sauf peut-être le n° 14, p. 50.

Il en résulte : ou bien que l'anhydride phosphorique aurait introduit dans le système gazeux une substance assez sensible au choc, pour mettre le feu au mélange tonnant : circonstance peu vraisemblable pour un produit qui avait été chauffé préalablement pendant vingt heures, en présence de l'oxygène;

Ou bien que la friction du tube contre le dôme de l'éprouvette aurait développé, avec des matières absolument sèches, une étincelle électrique, capable de mettre le feu au mélange.

Je rappellerai que j'ai déjà observé deux fois ce dernier phénomène avec certains mélanges tonnants, dans le cours

de mes expériences sur la chaleur de combustion des gaz hydrocarbonés ([1]).

Quoi qu'il en soit, pour me mettre à l'abri de toute absorption d'oxygène par l'acide phosphoreux, j'ai pris le parti d'introduire au sein de mes tubes de l'anhydride phosphorique, sublimé d'une façon extemporanée vers le rouge sombre, dans un courant d'oxygène sec; cet acide étant amené ainsi à une composition telle qu'il ne puisse plus absorber d'oxygène aux dépens du mélange tonnant. Voici les résultats observés, lors de l'emploi d'un tel acide.

33. Deux tubes à hydrogène ($11^{cc},2$) et à oxygène ($6^{cc},1$), étant scellés séparément, puis placés dans un gros tube, fermé par un bout seulement, on a sublimé P^2O^5 dans le tube enveloppant, à l'aide d'un courant d'oxygène sec. Le poids de cet acide ainsi condensé s'élevait à $0^{gr},70$, d'après une pesée faite au moment convenable; c'est-à-dire après scellement du tube. L'acide une fois condensé, on a fait le vide dans le tube et on l'a scellé à la lampe. Sa capacité était de 55^{cc}; c'est-à-dire que la condensation du mélange tonnant était $\frac{17,3}{55,0} = \frac{1}{3,2}$ sensiblement.

Le système a été chauffé à 280°, pendant trois heures.

La diminution de volume du mélange tonnant a été trouvée ensuite égale à 6 centièmes.

34. Expérience semblable, faite avec $0^{gr},70$ environ de P^2O^5.

Condensation du mélange tonnant $\frac{19,5}{60} = \frac{1}{3}$ sensiblement. On a chauffé pendant vingt-quatre heures, à 280°.

Diminution de volume : 11 centièmes.

Il y avait une légère perte sur l'hydrogène; comme si ce gaz avait exercé une action réductrice sur P^2O^5, dans ces conditions.

35. Un autre essai, effectué avec $0^{gr},15$ de P^2O^5 su-

([1]) Ce Recueil, 5e série, t. XXIII, p. 169.

blimé (le mélange gazeux étant pris sous la pression ordinaire et chauffé à 280° pendant quarante-cinq heures), a fourni une diminution de 8 centièmes.

Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux observés sans anhydride phosphorique. Ce qui indique que l'absorption de la vapeur d'eau n'a pas d'influence marquée sur le phénomène à combinaison; pas plus en présence de P^2O^3 solide qu'en présence du gaz BF^3.

Peut-être, d'ailleurs, les hydrates de P^2O^5 et de BF^3 sont-ils en partie dissociés dès 280°. Dans tous les cas, ils auraient dû activer la combinaison, si celle-ci était limitée par un équilibre réglé par la présence de la vapeur d'eau; que la combinaison d'ailleurs soit susceptible de devenir totale ou non. Le résultat observé s'explique mieux, si la combinaison est illimitée, mais excessivement lente, à 280°.

J'ai également examiné la réaction du mélange $H^2 + O$, en présence de l'acide sulfurique concentré. Mais cette réaction se complique de l'action lente et directe de l'hydrogène sur l'acide sulfurique; réaction qui développe de l'acide sulfureux, même à froid. Les résultats de ces essais sont présentés dans un autre Mémoire.

IV. — Union de l'hydrogène et de l'oxygène en présence des corps déshydratants de nature alcaline.

L'influence des alcalis pour déterminer l'union de l'hydrogène et de l'oxygène paraît de nature à jeter un grand jour sur l'action spéciale que les parois des vases exercent sur cette réaction.

Je vais exposer les résultats obtenus en présence de la baryte, de la chaux, de l'hydrate de potasse.

La disposition des appareils est la même que dans les expériences précédentes.

36. *Baryte anhydre.* — Trente-six jours de contact, sous la pression et à la température ordinaire. Action

nulle; le mélange $H^2 + O$, ne change ni de volume, ni de composition.

37. Avec la baryte à 100° : sept heures, action nulle.

38. A 182° (vapeur d'aniline) : deux heures et demie, action sensiblement nulle.

La moindre formation d'eau aurait dû être reconnue dans ces conditions; d'autant plus nettement que la baryte, en absorbant la vapeur d'eau à mesure, ne s'oppose à l'établissement d'aucun équilibre permanent.

Le poids de baryte employé dans cet essai a varié de $0^{gr},30$ à $0^{gr},90$, pour 20^{cc} de gaz environ.

39. A 250°; $BaO = 0^{gr},50$. La combinaison s'effectue. Au bout de cinq heures, 77 centièmes du mélange gazeux ont disparu. Je vais revenir sur la composition des gaz disparus. Mais, auparavant, citons les autres essais.

40. A 280°: $BaO = 0^{gr},30$. Au bout de cinq heures, 89,2 centièmes du mélange gazeux disparus.

41. A 280°; $BaO = 0,90$. Au bout de vingt-six heures, la totalité du gaz a disparu.

L'efficacité de la baryte pour déterminer l'union de l'hydrogène avec l'oxygène est ici manifeste. Mais l'action qu'elle exerce est moins simple qu'on ne pourrait le croire à première vue. En effet, après cinq heures, à 250° (n° 39) :

Sur 100 volumes d'hydrogène primitif, il en avait disparu 74; tandis que

Sur 100 volumes d'oxygène primitif, il en avait disparu 85.

Or la formation de l'eau réclame seulement 37 d'oxygène : 48 centièmes d'oxygène ont donc été absorbés directement par la baryte, pour former du bioxyde de baryum.

42. Dans une autre expérience, $BaO = 0^{gr},50$. Après cinq heures, à 280°, tout l'oxygène a disparu, et il reste 16 centièmes de l'hydrogène primitif.

Mais, si l'on prolonge l'action (vingt-six heures) (n° 41),

cet hydrogène réduit, à son tour, le bioxyde de baryum : de telle façon que le mélange tonnant disparaît sans résidu.

D'après ces faits, l'oxygène est d'abord absorbé, au moins en partie, par la baryte, et le bioxyde de baryum joue le rôle d'intermédiaire dans la formation de l'eau.

Rappelons ici les expériences de Boussingault (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 36), d'après lesquelles l'oxydation de la baryte est singulièrement facilitée par la présence d'une quantité d'eau limitée : probablement en raison d'une double dissociation, celle du bioxyde de baryum et celle de l'hydrate de baryte. Dans ces conditions, le bioxyde de baryum paraît susceptible de provoquer la transformation indéfinie du gaz tonnant.

Les phénomènes sont ici du même ordre que ceux qui s'exercent en présence du platine. En effet, j'ai montré que ce métal forme avec l'hydrogène, à la température ordinaire, une combinaison définie, et que l'hydrure ainsi produit réagit séparément sur l'oxygène pour former de l'eau : de là résulte l'action prétendue catalytique du platine, à la température ordinaire.

La baryte opère de même, à cela près qu'elle se combine à l'oxygène vers 250° et au-dessus. Le bioxyde de baryum jouerait donc le même rôle que l'hydrure de platine, dans la combinaison illimitée de l'hydrogène et de l'oxygène.

43. *Chaux vive*, CaO — $0^{gr},40$; trois heures à 280°. Diminution du volume gazeux : 5 centièmes. Mais l'oxygène a disparu en proportion un peu plus forte que l'hydrogène : soit 7 centièmes de son volume initial.

44. Même système, $CaO = 0^{gr},22$; cinq heures à 280°,7. Diminution du volume gazeux : 8 centièmes. L'oxygène a disparu en proportion plus forte que l'hydrogène ; soit 11 centièmes de son volume initial.

Ces phénomènes sont analogues à ceux qui ont été observés avec la baryte. Mais l'action de la chaux est bien plus lente, et la vitesse de la combinaison ne diffère guère de celle observée en l'absence de cet alcali.

45. Avec l'*hydrate de potasse*, KOH, on observe des phénomènes analogues à ceux de la baryte.

$0^{gr},95$ de ce composé, à 250°, en cinq heures, ont produit une diminution de volume du mélange tonnant s'élevant à 25 centièmes;

46. A 280°-300°, en trois heures : diminution de volume du mélange tonnant, 59 centièmes.

Le verre est fortement attaqué et il se produit un manganate vert, résultant de la présence du manganèse dans le verre.

En outre, dans ces conditions, l'oxygène disparaît en proportion notablement plus forte que l'hydrogène. Ainsi, dans la dernière expérience, sur 100 volumes d'hydrogène, 39 ont disparu; tandis que sur 100 volumes d'oxygène la totalité a été absorbée.

Le dernier gaz est absorbé à la fois, en raison de la formation de l'eau et en raison de la formation des peroxydes alcalins et du manganate. La proportion de ce dernier composé, dosée directement dans une liqueur diluée, a été trouvée, en effet, beaucoup moindre que celle qui aurait dû répondre à l'excédent d'oxygène absorbé.

Ces observations méritent d'autant plus l'attention que nous touchons ici à l'explication du rôle du verre et des silicates alcalins, c'est-à-dire des parois des vases, pour déterminer jusqu'à un certain degré la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène. On sait, en effet, que le verre, mis en présence de l'eau, est attaqué, avec formation d'alcali.

Or, en employant une dose d'eau très faible, de façon à prévenir la destruction des peroxydes par un excès de ce corps, j'ai trouvé que le verre employé absorbait l'oxygène. Voici l'expérience.

47. Un tube a été rempli en grande partie avec 15^{gr} du même verre qui constituait ce tube, réduit en poudre fine. Le surplus du tube contenant de l'air : circonstance adoptée à dessein parce qu'elle permettait la détermination rigoureuse du rapport des deux éléments, oxygène et azote,

après l'expérience; sans qu'il fût nécessaire de mesurer exactement le volume du gaz adhérent ou condensé dans la matière pulvérulente.

On a ajouté $0^{gr},1$ d'eau; on a scellé et l'on a chauffé à 280°, pendant cinq heures.

Or, le rapport de l'oxygène à l'azote a diminué notablement: une absorption de $0^{cc},35$ d'oxygène, soit le huitième de l'oxygène intérieur, ayant eu lieu.

48. Après vingt-huit heures de chauffe à 280°, dans un second tube pareil, l'oxygène avait diminué de $0^{cc},50$; soit un cinquième du gaz initial.

Ces résultats sont attribuables à la formation des peroxydes alcalins.

Mais ils cessent de se manifester, si l'on augmente trop la dose relative de l'eau; sans doute en raison de la décomposition des peroxydes par un excès d'eau.

Il est curieux de rencontrer ici l'influence auxiliaire des oxydes de manganèse; lesquels jouent aussi, d'après de récentes recherches, le rôle d'intermédiaires dans les oxydations des liquides d'origine végétale ou animale.

La production des peroxydes alcalins et manganiques aux dépens du verre (ou de la porcelaine), soumis à l'action de traces d'eau, est susceptible de déterminer les mêmes phénomènes que la production du bioxyde de baryum; c'est-à-dire l'absorption de l'hydrogène. De là, en définitive, la combinaison des éléments du gaz tonnant, contenu dans un tube de verre. Le phénomène est corrélatif de la production *simultanée* de petites quantités d'eau; il donne lieu à la fois à certaines réactions limitées, telles que la formation des hydrosilicates, dans lesquelles l'eau possède une certaine tension de dissociation; et à un cycle de réactions, susceptibles de se reproduire indéfiniment, telles que la formation des peroxydes alcalins aux dépens de l'oxygène libre et des alcalis produits sous l'influence de l'eau, résultant elle-même d'un commencement de combinaison, à 250° et au-dessus; puis

intervient la réduction de ces peroxydes aux dépens de l'hydrogène libre. Ces diverses réactions se développent dans une proportion et suivant une vitesse difficiles à définir à l'avance; car elles dépendent à la fois de la composition chimique et de la structure physique des parois des vases.

On voit par là le contraste qui existe entre les agents acides et déshydratants et les agents alcalins avides d'eau. Les agents acides ne paraissent avoir aucune action déterminante sur la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, et ils interviennent tout au plus, en modifiant la nature chimique de la surface des vases contenant le mélange gazeux. Au contraire, la formation de composés spéciaux, constatés soit avec l'oxygène (peroxydes alcalins) et réductibles par l'hydrogène; soit avec l'hydrogène (platine et certains métaux) et réductibles par l'oxygène, établit une chaîne régulière de réactions, qui rend possible la combinaison apparente des deux gaz à des températures plus basses, ainsi que l'accélération de cette combinaison entre 250° et 300°, et le caractère complet qu'elle peut arriver à manifester dans ces différentes circonstances.

RÉACTION DE L'HYDROGÈNE SUR L'ACIDE SULFURIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

L'acide sulfurique concentré est continuellement employé, tant sous forme liquide que sous forme d'imbibition dans la pierre ponce, pour dessécher les gaz et l'hydrogène en particulier. Plusieurs déterminations de poids atomiques ont été effectuées, en réduisant certains oxydes métalliques par l'hydrogène sec et en pesant l'eau formée; sans que l'on paraisse s'être préoccupé de l'altération possible de l'acide et de la formation, à ses dépens, de matières

susceptibles de faire varier le poids des tubes où l'on recueillait cette eau. Dans d'autres cas, on se sert du même acide pour dessécher les gaz conservés sur le mercure, en les mettant en contact avec l'acide sulfurique, sur le mercure même; je parle à la fois de l'acide concentré, réputé sans action, et de l'acide fumant, dont la réaction rapide sur le mercure est cependant facile à constater.

Pendant le cours des expériences que j'ai faites sur la formation de l'eau, par l'union de l'hydrogène et de l'oxygène, j'ai été conduit à examiner avec quelque détail la réaction de l'hydrogène pur sur l'acide sulfurique, réaction non moins importante en théorie qu'en pratique.

On peut opérer avec l'acide sulfurique monohydraté réel, SO^4H^2 cristallisable, acide que certaines fabriques livrent aujourd'hui au commerce, et dont les réactions sont mieux prononcées que celles de l'acide concentré par ébullition sous la pression ordinaire. Ce dernier renferme, comme on sait, encore 1,5 centième d'eau en plus. Cependant, en fait, c'est ce dernier que j'ai employé dans les expériences qui suivent.

1. Une première expérience a été exécutée à 250° (six heures) avec $0^{gr},50$ SO^4H^2 (bouilli) et $11^{cc},0$ H^2. Ces corps ont été renfermés dans un tube scellé et celui-ci a été chauffé dans un bain d'huile, à température constante. Après l'expérience, le tube a été ouvert sur le mercure avec les précautions déjà décrites (p. 41). J'ai trouvé que tout l'hydrogène avait été absorbé, avec production d'eau et d'acide sulfureux

$$SO^4H^2 + H^2 = SO^2 + 2H^2O.$$

J'ai également opéré à la température ordinaire.

2. J'ai constaté d'abord que l'on peut faire passer un courant lent d'hydrogène pendant une heure, à travers l'acide sulfurique concentré, sans qu'il se dégage une proportion d'acide sulfureux sensible à la balance; c'est-

à-dire capable d'accroître le poids d'un tube à potasse placé à la suite.

3. Cependant, la réaction a lieu; car, si l'on prolonge pendant plusieurs jours le contact entre l'acide et l'hydrogène, cette réaction devient suffisante pour être sensible aux mesures. Ainsi $3^{gr},7$ SO^4H^2, en présence de 16^{cc} d'hydrogène, ont été renfermés dans un tube de verre scellé et l'on a abandonné le tube à lui-même, dans une obscurité complète, pendant deux mois (juin-juillet); la température ambiante ayant varié entre $+27^o$ et $+19^o$. Au bout de ce temps, 75 centièmes de l'hydrogène avaient été absorbés.

4. La lumière n'exerce pas d'influence notable sur cette réaction. En effet, dans un tube tout pareil, exposé tous les jours au soleil, pendant la même période, l'absorption de l'hydrogène a été trouvée voisine de 70 centièmes. On doit avoir soin d'éviter, pendant l'exposition au soleil, que la température du tube s'élève au-dessus de celle du milieu ambiant. A cet effet, on peut coucher le tube horizontalement dans un vase renfermant de l'eau, dont le niveau est maintenu notablement *au-dessous* de la surface supérieure du tube, à mi-hauteur par exemple.

En présence de la lumière, comme en son absence, la réaction n'était pas d'ailleurs terminée au bout de deux mois.

5. Il est très important d'ajouter que la réduction de l'hydrogène à la température ordinaire n'a pas lieu avec l'acide sulfurique étendu.

Ces diverses expériences ne doivent pas être exécutées sur le mercure; ce métal étant attaqué par l'acide sulfurique concentré, ainsi qu'il est dit dans un autre Mémoire.

J'ai recherché si la réaction de l'hydrogène sur l'acide sulfurique était accompagnée par une combinaison simultanée de l'hydrogène et de l'oxygène. Il suffit d'opérer en présence du mélange tonnant.

6. On a mis $1^{gr},80$ de SO^4H^2 pur, en présence de $10^{cc},6$ H^2 et $5^{cc},3$ O, en tube scellé. On a opéré simultanément avec les essais précédents. Au bout de deux mois (juin-juillet), à la température ordinaire et à la lumière, il avait disparu $7^{cc},7$ d'hydrogène, c'est-à-dire 73 centièmes, et $1^{cc},7$ d'oxygène, c'est-à-dire 30 centièmes.

La dose d'hydrogène absorbé est sensiblement la même qu'en l'absence de l'oxygène. Dès lors, l'absorption de l'oxygène, observée simultanément, peut être attribuée à une oxydation de l'acide sulfureux, résultant de la réaction exercée par l'hydrogène sur l'acide sulfurique. Mais elle ne paraît pas résulter d'une combinaison directe avec cet hydrogène : ce qui est une nouvelle preuve de l'intervention des corps étrangers en apparence à cette combinaison, lors de la disparition simultanée de l'hydrogène et de l'oxygène.

7. Dans l'obscurité, en opérant de même, la dose d'oxygène disparu a été à peu près identique.

8. Voici une autre expérience, exécutée à 250° : $0^{gr},60$ de SO^4H^2 ; $11^{cc},0$ d'hydrogène, $5^{cc},6$ d'hydrogène; tubes scellés (cinq heures). Tout l'hydrogène a disparu, et seulement 5 centièmes de l'oxygène initial. Ce résultat, comparé aux précédents, indique que l'oxydation de l'acide sulfureux par l'oxygène est plus lente que la réduction de l'acide sulfurique par l'hydrogène; les deux phénomènes se succédant d'ailleurs.

Ajoutons encore que cette oxydation paraît avoir lieu d'une façon plus marquée aux dépens de la portion d'acide sulfureux, formée aux dépens de SO^4H^2 et qui y demeure dissoute, qu'aux dépens de la portion demeurée gazeuse. C'est ce qui résulte de l'essai suivant :

9. Le mélange suivant : $H^2 = 12^{cc},8$; $O = 6,0$; $SO^2 = 42^{cc},4$, a été placé en tube scellé. Puis on l'a chauffé à 100°, pendant vingt-quatre heures; ce qui n'a donné lieu à aucune diminution de volume.

10. Rappelons qu'un mélange pareil, chauffé à 280° (vingt-quatre heures), a donné lieu à une diminution de volume de 15 centièmes sur l'oxygène, l'hydrogène restant intact (ce Volume, p. 56); tandis qu'il s'est formé du sulfate de soude aux dépens du verre.

11, 12, 13 et 14. Pour achever de caractériser les phénomènes, ajoutons que l'hydrogène et le gaz sulfureux secs, étant mis en présence dans les rapports de volumes suivants :

$$H^2 + 3SO^2, \quad 3H^2 + SO^2,$$

n'ont donné lieu à aucune réaction : ni à 100° (vingt-quatre heures), ni à 280° (vingt-quatre heures).

15 et 16. Disons encore, comme complément de l'étude de cet ordre de réactions, que l'acide azotique hydraté, $AzO^3H + 2H^2O$, n'est pas attaqué par l'hydrogène, en tubes scellés : ni à froid, avec le concours d'une vive lumière pendant plusieurs heures; ni à 100° (vingt-quatre heures). Il en serait autrement de l'acide privé d'eau, AzO^3H.

Le moment est venu d'indiquer les prévisions de la théorie, relativement à la réaction directe de l'hydrogène sur l'acide sulfurique concentré, à la limitation de cette réaction et à l'inactivité de l'hydrogène sur l'acide étendu.

Soit d'abord la réaction sur l'acide concentré

$$SO^4H^2 \text{ liquide} + H^2 \text{gaz} = SO^2 \text{ gaz} + 2H^2O \text{ liquide}$$

elle dégagerait

$$-192^{Cal},2 + 207^{Cal},3 = +15^{Cal},1,$$

en supposant l'acide sulfureux gazeux et l'eau liquide et libre : ce qui établit la correspondance des états physiques des produits avec ceux des composants.

Mais la réaction réelle est nécessairement plus compliquée, à cause d'une réaction secondaire, celle de l'acide

sulfurique en excès sur l'eau, au fur et à mesure de la formation de celle-ci. Ainsi, dans le cas où l'on opère en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, la chaleur dégagée sera accrue par la combinaison de l'eau avec l'excès d'acide sulfurique pour former des hydrates, combinaison qui dégage $+7^{Cal},5$ par molécule d'eau, H^2O, mise en présence de $20SO^4H^2$: soit pour 1 partie d'eau, 100 parties en poids d'acide sulfurique concentré. Cela fait, d'après mes mesures personnelles (p. 77) : $15^{Cal},0$ pour $2H^2O$.

L'excès de chaleur, développé par la réaction d'une petite quantité d'hydrogène sur une dose considérable d'acide sulfurique, serait ainsi porté en définitive, pour chaque molécule d'hydrogène, H^2, disparue, à $+30^{Cal},1$.

Il est essentiel d'ajouter qu'à la température ordinaire, et même à 100°, cette réaction ne saurait être poussée jusqu'à la décomposition complète de l'acide sulfurique; parce que la dissolution de l'eau formée, dans l'acide non décomposé, finirait par diluer ce dernier jusqu'au point où la poursuite de la réaction deviendrait impossible. J'ai signalé plus haut cette circonstance; j'ai dit également que l'hydrogène n'exerce à froid aucune réaction sur l'acide sulfurique étendu.

Montrons d'abord comment le dernier résultat expérimental s'explique, parce que la dilution de l'acide change le signe thermique de la réaction : la chaleur de formation par les éléments de l'acide sulfurique étendu surpassant la somme de celles du gaz sulfureux et de l'eau. En effet, la formation par les éléments du système

SO^4H^2 liquide étendu........	$+ H^2$ gaz
Dégage.....................	$+210^{Cal},1$

tandis que celle du système équivalent

$2H^2O$ liquide...............	$+ SO^2$ gaz
Dégage.....................	$+250^{Cal},3$

De là la stabilité relative de l'acide sulfurique étendu, à l'égard des actions réductrices, telles que celles de l'hydrogène, des acides sulfhydrique et iodhydrique, des métaux, des matières organiques, etc. Cette stabilité est supérieure à celle de l'acide concentré, à cause de l'énergie perdue dans l'hydratation de ce dernier. C'est d'ailleurs là un fait général pour les acides forts, susceptibles de donner naissance à des hydrates définis : leur stabilité croît par le fait de leur union avec l'eau ([1]).

RÉACTION DIRECTE DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LE MERCURE A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE;

PAR M. BERTHELOT.

L'acide sulfurique concentré est employé d'ordinaire pour dessécher les gaz sur le mercure, son action étant regardée comme nulle à la température ordinaire; tandis que l'acide sulfurique concentré est décomposé par ce métal avec formation d'acide sulfureux, à une température élevée. J'ai été conduit à modifier les opinions relatives à son inertie à froid, par les observations que je vais rapporter.

1. L'acide sulfurique bouilli et amené au maximum de concentration, étant introduit à la température ordinaire (vers 20°), dans une éprouvette renversée sur le mercure, et agité avec ce liquide, l'attaque peu à peu, sans dégagement de gaz visible. Au bout de quelques jours et surtout après deux mois de contact, avec agitation fréquente, l'acide renferme un sulfate de mercure dissous; le tout donne lieu à la précipitation d'un sel basique, lorsqu'on l'étend d'eau.

([1]) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 145 et suiv.; p. 157, 503, 520, etc.

Le même acide, avant toute dilution, dégage de l'acide sulfureux, lorsqu'on le fait traverser lentement par un courant de gaz carbonique sec : cet acide sulfureux, déjà manifesté par son odeur, étant susceptible d'être suroxydé par l'iode dissous dans l'eau et de réduire le permanganate de potasse, en reformant, dans l'un et l'autre cas, de l'acide sulfurique, que l'on manifeste par la formation connue du sulfate de baryte.

En même temps que l'acide sulfureux et le sulfate de mercure prennent ainsi naissance, il apparaît une trace de sulfure noir de mercure, produit en vertu de quelque action secondaire.

En raison de la faible proportion de ces divers composés, on pourrait être porté à les attribuer à la présence de quelque métal étranger; mais cette opinion doit être écartée, le mercure employé dans mes essais étant très pur.

En outre, l'action a été renouvelée à trois reprises sur un même échantillon de métal, contenu dans un flacon rempli entièrement avec de l'acide sulfurique concentré. Au bout de quelque temps, on a agité, de façon à mettre le sulfate noir en suspension, et on a décanté l'acide; puis on a versé dans le flacon une nouvelle dose d'acide et l'on a agité aussitôt. On a encore décanté l'acide et l'on a répété immédiatement ces opérations, à plusieurs reprises, jusqu'à ce que le dernier échantillon d'acide, étant déversé dans une grande quantité d'eau, ne la troublât plus; ce qui atteste l'élimination des produits de l'altération primitive. Ce point une fois réalisé, on a introduit de l'acide neuf et répété la digestion de l'acide concentré et du mercure, avec agitation réitérée, pendant toute une semaine. Or il s'est reformé ainsi du sulfure de mercure. On l'a ensuite éliminé, comme plus haut, et l'on a recommencé l'épreuve une troisième fois; toujours avec le même succès.

Dans tous les cas, quand, par suite de la prolongation de la réaction, la dose du sulfate de mercure est devenue

suffisante, ce corps se sépare en cristaux jaunâtres; lesquels renferment, uni ou mélangé au sulfate proprement dit, un composé complexe : sans doute un composé de sulfate et de sulfure, de l'ordre de certains dérivés mercuriels aujourd'hui connus et que H. Rose avait déjà signalés [1].

Ces réactions offrent un intérêt spécial, parce qu'elles interviennent pour concourir à la purification du mercure dans les vases dits *fontaines à mercure*, aujourd'hui très usitées dans les laboratoires, en France; fontaines où le mercure préalablement filtré est conservé sous une couche d'acide sulfurique.

Observons que les réactions précédentes se développent seulement avec l'acide sulfurique au maximum de concentration. Il suffit d'ajouter à l'acide une petite dose d'eau pour qu'elles cessent : ce qui a lieu spécialement avec l'acide $SO^4H^2 + H^2O$.

Cette différence d'action est attribuable à la perte d'énergie résultant de l'hydratation de l'acide sulfurique, conformément à ce qui a été dit plus haut (p. 69).

En effet, la réaction fondamentale, accomplie en présence d'un grand excès d'acide

$$\begin{aligned} &Hg^2 + (2+n)\,SO^4H^2 \text{ liquide} \\ &\quad = SO^4Hg^2 \text{ solide} + SO^2 \text{ gaz} + (n\,SO^4H^2 + 2H^2O) \text{ liquide} \end{aligned}$$

dégage

$$-386{,}2 + (175{,}1 + 69{,}3 + 13{,}8 + 15 = 397{,}4) = +11^{Cal}{,}2.$$

Il suffirait que la chaleur dégagée ici par l'union de l'eau avec l'acide sulfurique (soit $+15^{Cal}$) devînt négligeable, pour que la somme des chaleurs mises en jeu changeât de signe. Ainsi s'explique pourquoi la réaction de l'acide étendu sur le mercure cesse de se manifester à la température ordinaire.

---

[1] GMELIN, *Handbuch der Chemie*, dernière édition.

INFLUENCE DE L'OXYGÈNE SUR LA DÉCOMPOSITION DES HYDRACIDES PAR LES MÉTAUX ET SPÉCIALEMENT PAR LE MERCURE;

PAR M. BERTHELOT.

En général, on considère le mercure des cuves, sur lesquelles on récolte et manipule les gaz, comme incapable d'exercer à leur égard une action chimique; si ce n'est sur certains gaz exceptionnels, tels que le chlore et ses composés oxygénés, l'ozone, les acides nitreux et hyponitrique, le gaz iodhydrique, gaz qui attaquent immédiatement ce métal. Cependant, il existe quelques gaz susceptibles d'une attaque lente, tels que les gaz bromhydrique et sélénhydrique, d'après mes expériences Au contraire, les gaz chlorhydrique et sulfhydrique purs ne réagissent pas sur le mercure à froid. Mais il en est autrement en présence de l'oxygène : j'ai déjà signalé le fait et j'ai eu récemment l'occasion d'y revenir plus en détail, dans des observations qu'il me semble utile de publier.

Observons d'abord que l'on pourrait penser que les acides chlorhydrique et sulfhydrique isolés réagissent lentement sur le mercure, lorsque l'on examine les flacons de verre bouchés où l'on conserve ces gaz recueillis sur le mercure et qui en retiennent quelques globules. En effet, ces flacons ne tardent pas à laisser apparaître à leur intérieur un léger enduit, blanc dans le cas du gaz chlorhydrique, noir dans le cas du gaz sulfhydrique. Mais cette réaction porte sur si peu de matière qu'elle ne change pas le volume des gaz d'une façon appréciable, d'après des mesures exactes. Aussi l'enduit précédent est-il attribuable aux traces d'air qui demeurent adhérentes, quoi qu'on fasse, aux parois du verre. En effet, j'ai observé qu'une fois produit il n'augmente pas et le mercure inat-

taqué conserve son éclat, même après un temps et une agitation considérables. Il en est ainsi, même au bout de plusieurs années de conservation : on n'y trouve aucune trace d'hydrogène libre. Il en serait autrement si l'air pénétrait lentement dans le flacon, comme il arrive dans les cas où la fermeture est imparfaite.

Voici maintenant des expériences précises, relatives à l'action propre de l'oxygène et du mercure sur *l'acide chlorhydrique*.

1. HCl gaz pur sur le mercure. Attaque nulle à froid, même au bout d'un temps très long. D'après mes anciens essais, la réaction en tubes scellés n'a pas encore lieu à 400°, mais seulement vers 550° (1).

2. HCl + O gazeux (rapport de volumes 2 : 1); gaz purs, en tube scellé. D'après mes anciens essais (2), la réaction n'a lieu qu'à une température supérieure à 500°.

3. HCl = $12^{cc},4$ gaz sec; O = $6^{cc},4$ gaz sec; sous la pression normale, à 21°, dans une éprouvette graduée; les gaz étant conservés sur le mercure à la température ordinaire. L'action est lente et progressive. Au bout de dix jours, tout le gaz chlorhydrique a sensiblement disparu et il reste seulement $2^{cc},9$ d'oxygène; c'est-à-dire que $3^{cc},5$ de ce gaz ont été absorbés.

D'après la réaction

$$2HCl \text{ gaz} + O \text{ gaz} + 2Hg \text{ liquide} = 2HgCl \text{ solide} + H^2O \text{ liquide},$$

le rapport équivalent entre 2HCl et O répondrait à une absorption du quart de ce dernier, soit $3^{cc},1$. Il y a donc eu un excès d'un huitième d'oxygène absorbé; c'est-à-dire que le composé blanc qui prend naissance renferme quelque dose d'oxychlorure. La réaction exprimée par l'équation ci-dessus dégage

$$-44^{Cal} + 62,6 + 69 = +87^{Cal},6;$$

(1) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 525.

(2) *Ibid.*, p. 500.

elle est donc fortement exothermique : cependant c'est une réaction lente.

La présence de l'eau ne l'empêche pas; mais elle la ralentit. Pour le vérifier, j'ai fait les essais que voici :

4. $HCl = 200^{cc}$ ont été additionnés de quelques gouttes d'eau sur le mercure; ce qui a réduit le volume gazeux, à 21°, à 62^{cc}. On a ajouté de l'oxygène. Au bout de dix jours, il s'était absorbé $4^{cc},2$ de ce gaz; l'action étant bien plus faible que dans l'essai précédent, si l'on tient compte de la différence des proportions de HCl.

5. $HCl + 8H^2O = 4^{cc},4$. — C'est une dissolution dans laquelle la tension du gaz HCl est très faible, à 21°. On la met en présence de $10^{cc},4$ d'oxygène sur le mercure, à froid et sous la pression normale. La formation du chlorure mercureux est beaucoup plus lente que plus haut. Au bout de dix jours, $1^{cc},3$ d'oxygène a été absorbé.

Cet affaiblissement de l'action répond à la diminution de l'énergie qui la détermine; laquelle répond seulement à $+52^{Cal},8$ au lieu, de $+87^{Cal},7$; c'est-à-dire qu'elle est diminuée d'un tiers.

6. Je me suis demandé si la chloruration du mercure, coïncidant avec l'absorption d'oxygène, aux dépens du gaz chlorhydrique, était susceptible de déterminer par entraînement la combinaison de ce même oxygène avec l'hydrogène. Mais, dans mes observations, l'hydrogène est demeuré intact, tant à froid (deux jours), qu'à 100° (sept heures).

L'attaque du mercure par l'oxygène, avec le concours de l'acide chlorhydrique, est conforme à ce qui arrive à la plupart des métaux : même à ceux qui ne décomposent pas cet acide directement à froid, tels que l'argent; ou qui ne le décomposent que lentement, tels que le plomb, ou le cuivre. Il suffit de déposer une goutte d'acide sur une lame de cuivre, en présence de l'air, pour voir se former aussitôt de l'oxychlorure de cuivre.

Les chlorures métalliques et même alcalins, tels que le chlorure de sodium, déterminent à la température ordinaire une oxydation accompagnée de chloruration ; réaction plus ou moins lente mais facile à constater, au bout d'un temps suffisant, sur le cuivre, le plomb, l'argent : ainsi que j'ai eu l'occasion de le signaler, notamment dans l'étude de certains objets métalliques archaïques retirés de la terre (1). Ces réactions s'étendent même au mercure. Car ce métal, très pur, étant agité de temps à autre, pendant un mois, avec une solution de chlorure de sodium, dans un flacon clos, à demi plein d'air, donne lieu à la fois à une trace de chlorure double soluble, et à une dose visible de chlorure mercureux blanc : on peut s'en assurer au moyen d'une solution d'hydrogène sulfuré. La réaction est la même, quoique un peu moins prononcée, avec une solution de chlorure de potassium.

Toutes ces réactions sont déterminées par la chaleur de formation des oxydes et oxychlorures et prévues par la Thermochimie, et elles sont établies par l'expérience.

L'*hydrogène sulfuré* et l'oxygène, secs, étant mélangés sur le mercure, ce métal est pareillement attaqué à froid, en vertu d'une action lente et continue; pourvu que l'on ait soin de laisser une large surface de mercure en contact avec les gaz, et de renouveler très fréquemment cette surface par l'agitation. Cette réaction se produit également avec une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré.

L'énergie auxiliaire due à la chaleur de formation de l'eau

$H^2S + O + Hg = HgS + H^2O$,
dégage .... $-4{,}8 + 10{,}6 + 69{,}0 = +74^{Cal}{,}8$

Elle intervient dans ces circonstances, comme dans la sulfuration de l'argent et d'autres métaux au contact de l'air et dans une multitude d'autres réactions, pour déterminer des réactions qui n'auraient pas lieu à cette température.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. IV, p. 551.

On voit par là à quel point les lois expérimentales de la Thermochimie, même en tenant compte de certaines réserves, sont conformes avec l'ensemble des réactions générales de la Chimie.

SUR LA CHALEUR DÉGAGÉE PAR LA RÉACTION DE PETITES QUANTITÉS D'EAU SUR L'ACIDE SULFURIQUE EMPLOYÉ EN EXCÈS CONSIDÉRABLE;

PAR M. BERTHELOT.

Dans certaines de mes études, il était intéressant de connaître quelle quantité de chaleur dégage l'addition d'une faible proportion d'eau avec l'acide sulfurique concentré. En procédant par l'addition de doses successives pesées et voisines de un centième du poids de l'acide initial, j'ai obtenu à 22° :

		Cal
$20SO^4H^2+$	H^2O	$+7,50$
	2^eH^2O	$+7,26$
	3^eH^2O	$+7,07$
	4^eH^2O	$+6,93$

RECHERCHES SUR L'OZONE;

PAR M. M. OTTO.

CHAPITRE I.

PRÉPARATION DE L'OZONE.

L'ozone, qui se rencontre dans l'atmosphère à l'état naturel, se produit dans un nombre considérable de réactions; il se forme dans presque toutes les oxydations lentes et même, au dire de certains auteurs, dans les

combustions vives; un grand nombre de réactions chimiques, l'électrolyse de l'eau acidulée, l'action directe de l'électricité sur l'oxygène pur ou mélangé d'autres gaz, lui donnent également naissance.

Oxydations lentes. — L'oxydation lente du phosphore, dans une atmosphère humide, a été longtemps l'unique procédé de préparation qu'ont employé les savants qui ont fait des recherches sur l'ozone.

Procédés chimiques. — Les méthodes chimiques, dont la principale est basée sur la décomposition, par l'acide sulfurique monohydraté, du bioxyde de baryum, fournissent des quantités d'ozone beaucoup trop faibles pour qu'on puisse songer à les utiliser pratiquement.

Voici, d'après M. Houzeau (1), un Tableau donnant les rendements en ozone obtenus par ce procédé :

Poids de BaO^2 employé.	Volumes du gaz recueilli.	Poids de l'ozone produit.
gr	cc	mmg
6	150	0,40
12	175	0,40
24	200	0,48
48	300	0,59

Les anomalies que l'on constate dans ces résultats sont dues, en partie au moins, à l'hydratation que subit l'acide sulfurique au fur et à mesure de la réaction. Ce qui semblerait le prouver, c'est que l'on communique à l'acide sulfurique la faculté de ne plus dégager d'ozone quand on l'additionne du dixième de son poids d'eau.

On est donc obligé d'opérer, dans chaque expérience, sur de faibles quantités de bioxyde de baryum.

Procédés électriques. — Dans l'électrolyse de l'eau acidulée, on obtient des rendements plus élevés. Les con-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXII, p. 129; 1861.

ditions les plus favorables de la réaction ont été déterminées par Meidinger ([1]), Houzeau ([2]) et Soret ([3]).

En opérant à basse température, dans un voltamètre assez grand pour éviter tout échauffement appréciable du liquide par le courant de la pile qui servait à l'électrolyse, Soret est arrivé à obtenir de l'oxygène contenant jusqu'à 2 pour 100 d'ozone. C'est du reste par ce procédé qu'il a préparé l'ozone qui lui a servi à effectuer ses mesures de densité par la méthode de diffusion.

Les procédés basés sur l'action des décharges électriques sur l'oxygène pur ou sur l'air sont évidemment ceux dont l'emploi est le plus commode aujourd'hui. Dans les laboratoires, quand on veut de faibles quantités d'ozone, on peut employer soit l'appareil de Houzeau ([4]), soit celui de M. Berthelot ([5]); soit enfin celui que j'ai construit moi-même et utilisé pour mes recherches sur la densité de l'ozone.

Cet appareil qui est très simple (*fig.* 1) se compose essentiellement de deux tubes de verre concentriques A et B, de 70^{cm} de longueur, séparés par un intervalle de $0^{m},0015$. Le tube intérieur A est rempli de papier d'étain, le tube extérieur B est recouvert d'une feuille de même métal.

Deux bornes b_1, b_2 amènent à l'appareil le courant d'une bobine de Ruhmkorff ou d'un transformateur. Avec un courant alternatif de 6000 volts (80 périodes), cet ozoneur peut fonctionner plusieurs heures sans s'échauffer d'une manière trop appréciable et produire avec de l'oxygène pur, circulant à raison de 20^{lit} par heure, 50^{mg}

([1]) *Ann. d. Chem. und Pharm.*, t. LXXXVIII, p. 57.

([2]) *Recherches sur l'ozone à l'état naissant* (*Comptes rendus*, t. XLIII, p. 34).

([3]) *Sur la production d'ozone par électrolyse et sur la nature de ce corps* (*Comptes rendus*, t. LVI, p. 390).

([4]) *Bull. de la Soc. chim.*, t. VI, p. 340.

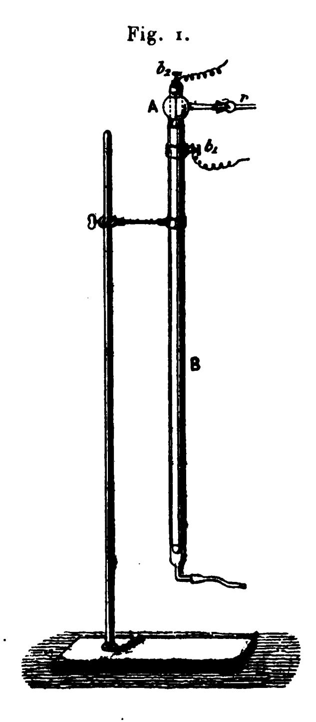
([5]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1877, 5e série, t. X, p. 162.

environ d'ozone par litre de gaz. Avec l'air, les rendements sont moins élevés.

Un joint à rodage *r* permet de fixer sur l'appareil un tube adducteur.

Pour les usages industriels, on a essayé de construire de

Fig. 1.



nombreux ozoneurs; mais très peu ont donné des résultats satisfaisants.

Les plus connus, au moment où j'ai commencé mes recherches, étaient ceux de Siemens et Halske [1] et d'Andréoli [2].

Ozoneur Siemens et Halske. — Il se compose de deux

---

[1] *Berichte d. ch. G.*, 1892, t. XXV, p. 122. *Dictionnaire de Wurtz et Friedel*, t. XLIV, p. 441.

[2] B. F. 176, 221; 1892.

tubes concentriques, séparés par du verre ou du mica, entre lesquels jaillit l'effluve et circule le courant d'air ou d'oxygène à ozoner. Ce qui le caractérise, c'est que les deux électrodes de nom contraire qui reçoivent le courant électrique sont toutes deux fixées sur le tube extérieur. Le tube intérieur est utilisé comme conducteur intermédiaire, et surtout comme réfrigérant. L'ozoneur s'échauffe en effet beaucoup pendant la marche, par suite du débit qu'on lui impose, et l'on est obligé de le refroidir constamment à l'aide d'un courant d'eau glacée.

Le rendement de l'ozoneur Siemens et Halske est d'environ 20^{gr} par cheval-heure, soit 480^{gr} par cheval et par jour.

Ozoneur Andréoli. — A l'intérieur d'une caisse en bois, fermée par un couvercle vitré, sont disposées deux séries de boîtes étanches en tôle, de forme aplatie, munies sur chacune de leurs faces latérales de pointes métalliques : ce sont les éléments de l'ozoneur. Les éléments pairs et impairs sont respectivement unis entre eux par deux tuyaux qui jouent le double rôle de conducteurs électriques et d'adducteurs d'eau. Des lames de verre, d'environ 2^{mm} d'épaisseur et de dimensions un peu supérieures à celles des éléments, sont glissées entre chacun d'eux. Sur les parois de la caisse sont ménagées deux ouvertures, qui sont disposées de telle sorte que la masse d'air ou d'oxygène à ozoner, pénétrant dans l'appareil, traverse, avant de sortir, l'intervalle compris entre les éléments.

Ces derniers étant préalablement remplis d'eau glacée, on les met en relation avec les deux pôles d'un transformateur fournissant aux bornes du circuit secondaire une différence de potentiel d'environ 10 000 volts. Les pointes s'illuminent vivement et des décharges très nourries viennent s'épanouir sur les parois des lames de verre qui les séparent; il arrive même souvent que le verre est traversé.

Dès les premiers instants, la production de l'ozone est assez forte; mais elle baisse très rapidement par suite de l'échauffement de l'appareil.

Voici la moyenne des résultats d'une série d'expériences, faites avec M. Andréoli, au moyen d'un de ses ozoneurs à 12 éléments de $30^{cm} \times 30^{cm}$, actionné par un transformateur Swinburne pouvant fournir jusqu'à 12000 volts :

Puissance totale absorbée par le transformateur et l'ozoneur	717,75 watts
Puissance utilisée par l'ozoneur	574
Température initiale de l'eau contenue dans les éléments	$+3°$
Température finale de cette eau	$+31°$
Volume	25^{lit}
Calories absorbées par l'eau seule, par suite de l'échauffement de l'appareil	700^{Cal}
Durée de l'expérience	$1^h 49^m$
Quantité d'énergie électrique utilisée uniquement pour chauffer l'eau des éléments (pour 100)	78,14
Production totale d'ozone	33,450 gr
Production d'ozone par cheval-heure	18,910
Production d'ozone par cheval-jour	453,840

La seule inspection de ces chiffres indique nettement le défaut capital de l'ozoneur de M. Andréoli; cet appareil s'échauffe énormément, et la majeure partie de l'énergie électrique est utilisée pour produire de la chaleur et non de l'ozone. Encore, dans le calcul du rapport de la quantité d'énergie utilisée par l'ozoneur à la quantité d'énergie transformée en chaleur, n'ai-je tenu compte que du poids de l'eau contenue dans les éléments, formant une sorte de calorimètre. Pour être exact, il aurait fallu que je fisse intervenir les variations de température subies par l'ensemble de l'appareil; je serais ainsi arrivé à un pourcentage beaucoup plus élevé pour la quantité d'énergie inefficacement utilisée.

C'est très probablement aux mêmes causes que l'on doit attribuer les mauvais rendements fournis par l'ozoneur Siemens et Halske. Ce qui paraît le démontrer, c'est qu'on est obligé de le refroidir constamment en pleine marche.

Ozoneurs résonateurs.

RENDEMENT THÉORIQUE. — Dans la construction des appareils à ozone, ce que l'on doit rechercher avant toute chose, c'est éviter leur échauffement.

Supposons qu'on y soit parvenu d'une manière absolue et calculons quel devrait être le rendement en ozone, si l'énergie électrique absorbée par les appareils était entièrement utilisée pour la polymérisation de l'oxygène. L'étude de la formation thermique de l'ozone nous fournira des éléments suffisants pour la solution du problème.

M. Berthelot [1] a trouvé que la quantité de chaleur dégagée lors de l'oxydation de l'acide arsénieux par l'ozone était égale à

$$+34^{Cal},4.$$

La chaleur dégagée dans l'oxydation de l'acide arsénieux par l'oxygène libre a été trouvée: par M. Favre, égale à $+19^{Cal},61$; par M. Thomson, égale à $+19^{Cal},59$; soit en moyenne :

$$+19^{Cal},6.$$

Si nous retranchons ce nombre de celui trouvé par M. Berthelot, nous obtiendrons la quantité de chaleur dégagée dans la transformation de l'ozone en oxygène :

$$34^{Cal},4 - 19^{Cal},6 = 14^{Cal},8.$$

La quantité de chaleur nécessaire pour la formation d'une molécule d'ozone, soit 24^{gr}, sera donc inversement de $14^{Cal},8$, ce qui équivaut à 12580^{kgm}.

Le cheval-heure, correspondant à 270000^{kgm}, pourra

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. X, p. 162.

donc produire théoriquement 1030gr d'ozone, ce qui fournit un rendement quotidien de 24720gr.

Si nous rapprochons de ces chiffres les rendements obtenus à l'aide des ozoneurs Siemens-Halske et Andréoli, nous constatons qu'ils sont inférieurs à 2 pour 100 du rendement théorique.

Étude sur les diélectriques. — L'échauffement constaté dans ces appareils provient, à mon avis :

1° Du débit exagéré qu'on leur impose par suite de l'emploi de courants à potentiels trop élevés ;

2° Du mauvais choix des diélectriques employés dans leur construction.

Pour réduire à son minimum le dégagement de chaleur, qui non seulement est la cause première des rendements déplorables que l'on observe, mais encore provoque souvent la mise hors de service des ozoneurs, j'ai exécuté, avec des potentiels variant de 4000 volts à 20000 volts et des diélectriques d'épaisseurs diverses placés à des distances variables, une série d'expériences qui m'ont permis :

1° Étant donné un ozoneur quelconque, de déterminer la relation qui doit exister entre l'épaisseur des diélectriques et la distance des électrodes, pour que l'appareil fonctionne normalement à un potentiel déterminé ;

2° Étant donné ce potentiel, de connaître, *a priori*, avec des diélectriques d'épaisseurs variables, quelle est la distance qui doit séparer les électrodes pour que l'intensité de la décharge soit proportionnée aux conditions générales de construction de l'ozoneur.

J'ai employé, pour exécuter mes expériences, les deux dispositifs suivants :

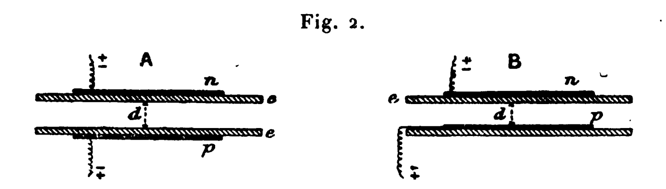
Le premier (*fig.* 2, A), consiste dans l'emploi de deux lames de diélectrique pour séparer les électrodes métalliques *n* et *p*. Dans le second (*fig.* 2, B), les électrodes sont séparées par une seule lame de diélectrique.

d est la distance que parcourt la décharge lorsqu'on

porte les électrodes à des potentiels suffisamment élevés.

La décharge électrique peut se manifester de deux manières bien distinctes :

Fig. 2.



1° *Sous forme d'effluve.* — C'est en général ainsi qu'elle apparaît. L'espace compris entre les diélectriques s'illumine d'une lueur violacée et l'on entend un léger bourdonnement.

2° *Sous forme de pluie de feu.* — Si l'on augmente le potentiel le bourdonnement grandit; de petites aigrettes, qui font entendre un bruissement particulier, se promènent avec une vive lueur bleue entre les diélectriques; puis leur nombre se multiplie, elles crépitent avec force et l'on arrive à la pluie de feu.

Mes expériences ont porté sur des lames de verre de trois épaisseurs différentes, choisies aussi régulières que possible :

$0^m,0019$, $0^m,0032$, $0^m,0051$.

J'ai successivement donné à d les valeurs suivantes :

$0^m,0015$, $0^m,002$, $0^m,003$, $0^m,004$, $0^m,005$.

Je résume dans les deux tableaux qui suivent les résultats que j'ai obtenus. Deux séries de courbes, donnant la représentation graphique des phénomènes observés, complètent les tableaux.

L'apparition de l'effluve est marquée par des traits pleins, celle de la pluie de feu par des traits pointillés. Les points déterminés expérimentalement sont indiqués par de petits cercles.

EXPÉRIENCES SUR LES DIÉLECTRIQUES.

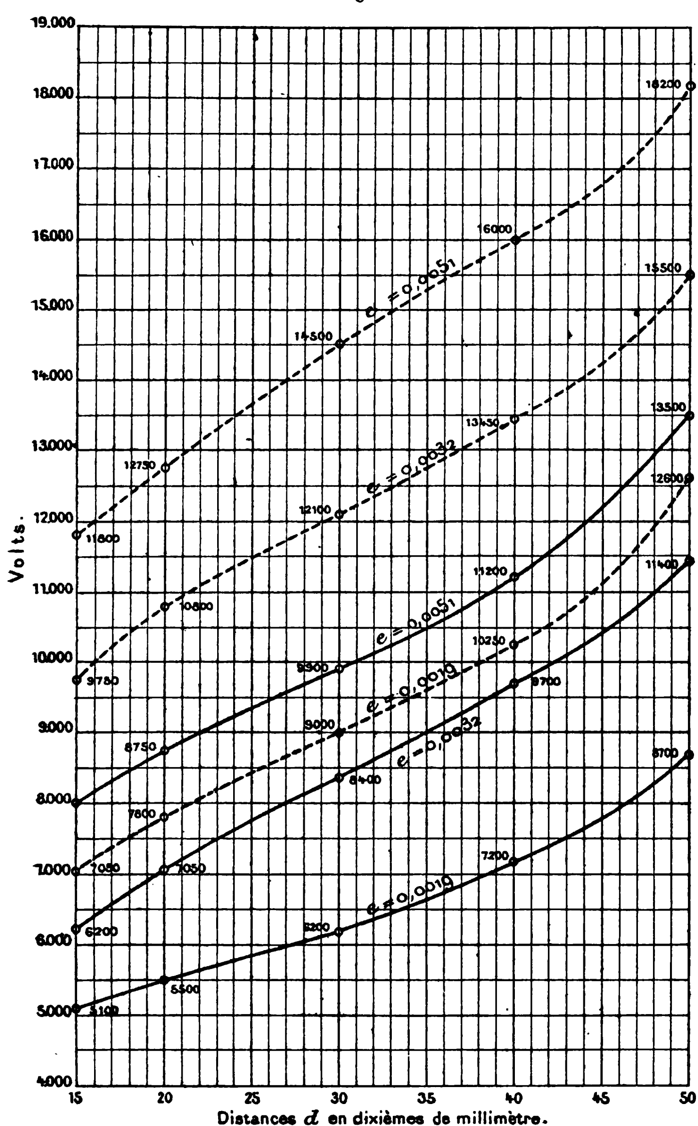
Dispositif A.

Distances *d*.	Épaisseurs *e*.	Apparition de l'effluve. — Volts. Observations.	Apparition de l'effluve. — Volts. Moyennes.	Apparition de la pluie de feu. — Volts. Observations.	Apparition de la pluie de feu. — Volts. Moyennes.
	m				
0,0015.....	0,0019	5 150 5 050	5 100	7 050 7 050	7 050
	0,0032	6 200 6 200	6 200	9 800 9 700	9 750
	0,0051	8 075 7 925	8 000	11 850 11 750	11 800
0,002......	0,0019	5 350 5 650	5 500	7 725 7 875	7 800
	0,0032	6 975 7 125	7 050	10 800 10 800	10 800
	0,0051	8 750 8 750	8 750	12 800 12 700	12 750
0,003......	0,0019	6 100 6 300	6 200	9 000 9 000	9 000
	0,0032	8 500 8 300	8 400	12 150 12 050	12 100
	0,0051	9 950 9 850	9 900	14 700 14 600	14 500
0,004......	0,0019	7 175 7 225	7 200	10 100 10 400	10 250
	0,0032	9 800 9 600	9 700	13 375 13 525	13 450
	0,0051	11 200 11 200	11 200	16 075 15 925	16 000
0,005......	0,0019	8 750 8 750	8 700	12 700 12 500	12 600
	0,0032	11 325 11 475	11 400	15 500 15 500	15 500
	0,0051	13 500 13 500	13 500	18 200 18 200	18 200

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES RÉSULTATS OBTENUS.

Dispositif A.

Fig. 3.



EXPÉRIENCES SUR LES DIÉLECTRIQUES.

Disposif B.

Distances d.	Épaisseurs e.	Apparition de l'effluve. — Volts. Observations.	Moyennes.	Apparition de la pluie de feu. — Volts. Observations.	Moyennes.
	m				
0,0015	0,0019	4 250	4 250	5 925	5 900
		4 250		5 875	
	0,0032	4 950	4 900	7 075	7 000
		4 850		6 925	
	0,0051	5 600	5 600	8 300	8 300
		5 600		8 300	
0,002	0,0019	4 750	4 750	6 925	6 850
		4 750		6 775	
	0,0032	5 550	5 500	7 900	7 900
		5 450		7 900	
	0,0051	6 400	6 400	9 250	9 250
		6 400		9 250	
0,003	0,0019	5 800	5 700	8 450	8 450
		5 600		8 450	
	0,0032	6 550	6 550	9 500	9 500
		6 550		9 500	
	0,0051	7 750	7 900	10 700	10 700
		8 050		10 700	
0,004	0,0019	6 750	6 600	9 975	9 900
		6 450		9 825	
	0,0032	7 625	7 700	11 000	11 000
		7 775		11 000	
	0,0051	9 150	9 100	12 250	12 250
		8 950		12 250	
0,005	0,0019	7 875	7 900	11 800	11 700
		7 925		11 600	
	0,0032	9 350	9 350	12 900	12 900
		9 350		12 900	
	0,0051	10 650	10 500	14 300	14 300
		10 350		14 300	

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES RÉSULTATS OBTENUS.

Dispositif B.



Fig. 4.

L'examen des résultats obtenus permet de tirer d'intéressantes déductions :

1° Le potentiel minimum que l'on peut employer pour la production de l'ozone, avec une distance de $0^m,0015$ entre les lames de diélectriques, si l'on emploie le dispositif A, entre une électrode et la face opposée de l'unique lame de diélectrique si l'on emploie le dispositif B, est de 5200 volts dans le premier cas et de 4250 dans le second cas.

2° Les variations du potentiel pour l'apparition de l'effluve et pour l'apparition de la pluie de feu, avec des diélectriques d'épaisseur constante, ne sont pas proportionnelles aux distances.

3° Avec des diélectriques d'épaisseur constante le rapport du potentiel à la distance diminue au fur et à mesure que cette dernière augmente.

Matériel d'expériences. — Le matériel que j'ai employé pour exécuter ces expériences et toutes celles dont les résultats figurent dans mon travail, mérite une mention particulière, car il se prête aux exigences les plus variées et peut rendre de grands services dans un laboratoire.

Il se compose :

1° D'une machine à vapeur de 6 chevaux, avec régulateur automatique de détente pouvant marcher de 10 tours à 250 tours par minute. La vitesse de cette machine une fois réglée ne varie pas sensiblement avec la charge.

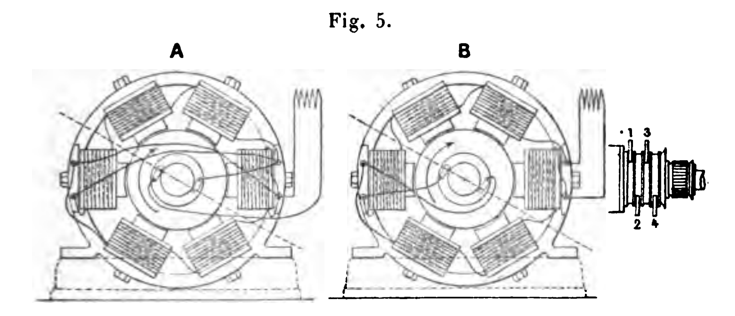
2° D'une machine dynamo-électrique de 3000 watts, d'un modèle spécial, que M. Labour, l'éminent ingénieur-électricien, a construit sur ma demande.

Cette machine se compose d'un bâti circulaire en fonte sur lequel sont fixés 6 électro-aimants qu'on peut à volonté grouper par 3 en tension (*fig.* 5 A), ou en série (*fig.* 5 B).

L'induit, genre Rechniewsky, est divisé en 36 groupes de bobines. A chacune des bobines correspond une des ames du collecteur à courants continus, qui est fixé sur

l'axe de l'induit. Sur quatre points de ce dernier, diamétralement opposés deux à deux, sont faites des prises de

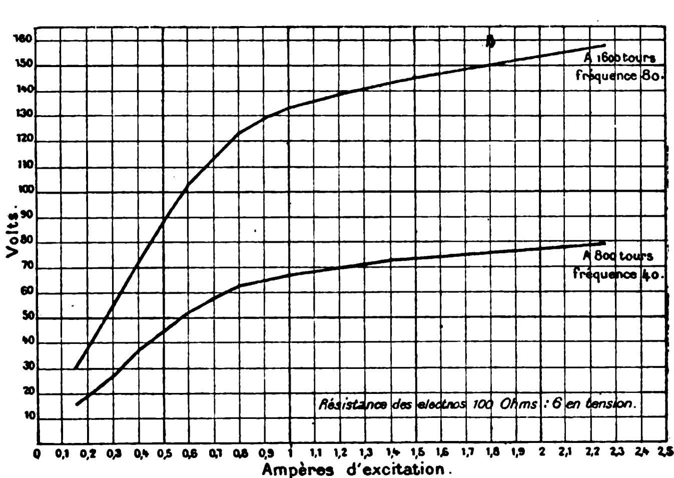
Fig. 5.



courant; les conducteurs fixés sur ces points aboutissent à deux paires de bagues 1 et 2, 3 et 4, montées sur le même axe que le collecteur du courant continu.

La machine est auto-excitatrice. Elle peut fournir à

Fig. 6.



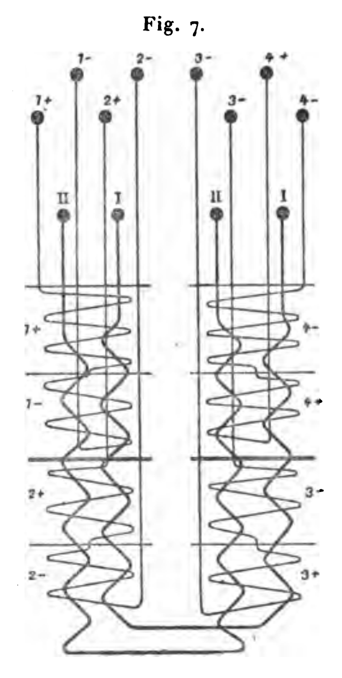
volonté du courant continu et du courant alternatif monophasé ou diphasé.

Le tableau des caractéristiques (*fig.* 6) indique entre

quelles grandes limites on peut faire varier la force électromotrice du courant et le nombre de périodes.

3° D'un transformateur de 3000 watts qui peut fonctionner avec des courants alternatifs de périodicités variant de 40 à 100 et qui peut donner de 1000 volts à 20 000 volts.

Fig. 7.



Ce transformateur (*fig.* 7) se compose de quatre paires de bobines inductrices et induites. Les bobines primaires peuvent se coupler par deux en tension ou en quantité; les bobines secondaires peuvent séparément être réunies à volonté en tension ou en quantité. L'ensemble des bobines est solidement maintenu dans une armature en fonte et isolé dans de la paraffine. J'indique (*fig.* 8) le schéma des principaux couplages que l'on peut réaliser; on voit à quelle infinie variété de dispositions peut se prêter l'arrangement des bobines.

Ozoneurs. — L'étude que j'ai faite sur les diélectriques, l'examen de la manière dont ils se comportent aux différents voltages m'ont fourni des éléments précieux,

Fig. 8.

qui m'ont permis d'établir plusieurs modèles d'ozoneurs dans lesquels je suis arrivé à éviter d'une manière presque absolue l'échauffement si préjudiciable que l'on constate dans les anciens appareils.

Je ne décrirai ici que deux de ces modèles :

1° L'ozoneur à distribution latérale;

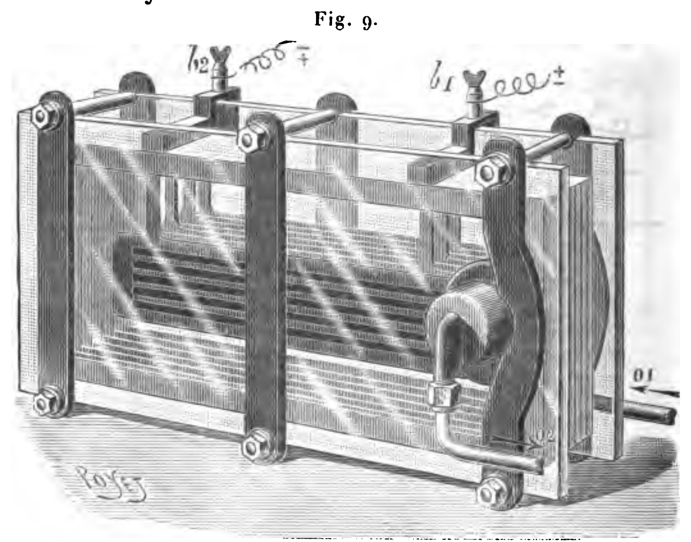
2° L'ozoneur à distribution centrale.

Les deux modèles se composent d'un nombre quelconque d'éléments formés chacun par une électrode conductrice simplement appliquée sur une lame de verre ou maintenue entre deux lames.

Dans l'ozoneur à distribution latérale, les éléments sont percés à une de leurs extrémités d'un orifice pour permettre la circulation du gaz à ozoner. Les orifices des éléments pairs sont d'un même côté; les orifices des éléments impairs sont du côté opposé. L'équidistance entre les éléments est obtenue au moyen de cadres isolants qui assurent en même temps l'étanchéité de l'appareil.

Les électrodes des éléments pairs sont réunies ensemble, ainsi que celles des éléments impairs; elles communiquent respectivement avec deux bornes b_1, b_2, fixées sur deux fortes glaces munies de tubulures qui, serrées au moyen de boulons et de traverses en bois, maintiennent l'ensemble du système.

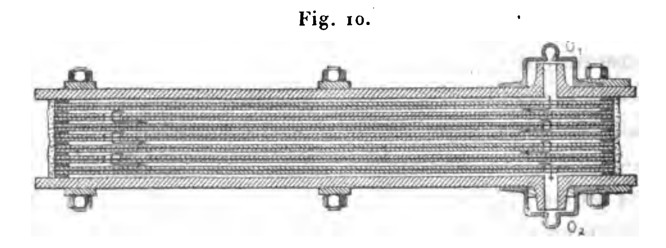
Fig. 9.



Je représente (*fig.* 9) un ozoneur à distribution latérale à 7 éléments.

La coupe (*fig.* 10) indique la marche du courant gazeux

Fig. 10.

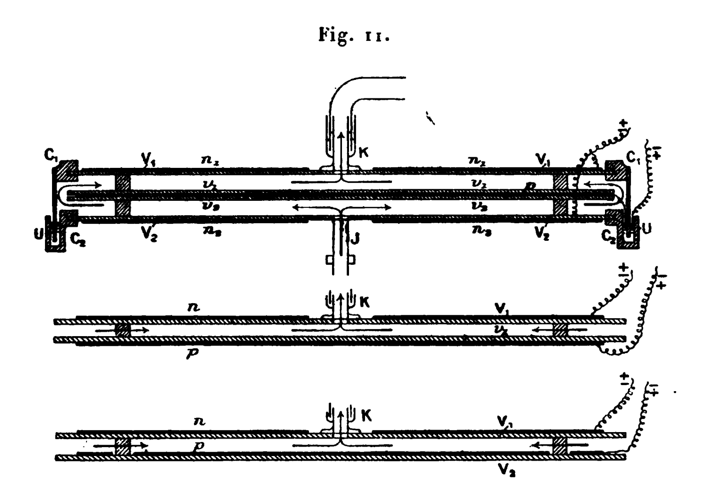


à l'intérieur de l'appareil; il arrive par l'orifice O_1, suit le chemin indiqué par les flèches, en étant, sur tout son

parcours, soumis à l'action de la décharge électrique, et sort par l'orifice O_2.

Dans l'ozoneur à distribution centrale, les éléments impairs sont percés en leur centre d'un ou plusieurs orifices ; les angles des éléments pairs sont abattus. Comme dans l'appareil précédent, l'équidistance entre les éléments et l'étanchéité sont obtenues à l'aide de cadres isolants ; pour des appareils de grandes dimensions, il est bon de poser de distance en distance, entre les éléments, des taquets de l'épaisseur des cadres.

Fig. 11.



Le gaz à ozoner, pénétrant dans l'appareil par l'orifice central du premier élément, s'épanouit entre les éléments 1 et 2, arrive entre les éléments 2 et 3 par les angles abattus de l'élément 2, pénètre par l'orifice central de l'élément 3 dans l'espace compris entre les éléments 3 et 4, et continue ainsi jusqu'à ce qu'il arrive à l'orifice de sortie.

Le nombre des éléments peut évidemment être réduit à deux ou à trois. Les coupes ci-dessus (*fig.* 11) repré-

sentent trois modèles d'ozoneurs à distribution centrale réduits à leur plus simple expression.

Le modèle I se compose essentiellement de deux cadres en bois, C_1, C_2, maintenant chacun une glace V_1, V_2; sur les faces externes de ces glaces sont collées des feuilles d'étain n_1, n_2, qui sont électriquement réunies ensemble. Le cadre C_2 porte sur tout son pourtour une rainure U, qu'on peut remplir de mercure et qui, avec la saillie métallique fixée sur le cadre C_1, permet d'obtenir une fermeture parfaite et instantanée de l'appareil.

Deux glaces, v_1, v_2, de dimensions moindres que les glaces extérieures et entre lesquelles on a placé une feuille d'étain p, sont maintenues par des taquets à l'intérieur de l'appareil. Le courant est amené à l'électrode p par l'intermédiaire du mercure formant le joint.

Les glaces V_1, V_2 sont percées chacune en leur centre d'un orifice pour l'arrivée et la sortie du gaz, qui suit, à l'intérieur de l'appareil, le chemin indiqué par les flèches. L'orifice central de la glace V_1 est muni d'un joint à mercure K dont l'emploi est très commode. Ce joint est simplement constitué par deux tubes concentriques en verre ou en métal, dans l'espace annulaire desquels on verse du mercure; un troisième tube, dont le diamètre est compris entre ceux des précédents, plonge dans le mercure.

Les modèles II et III sont constitués par une lame de verre V_1, percée d'un orifice central et munie d'un joint à mercure K. Sur cette lame est fixée une feuille métallique n formant électrode.

Dans le modèle II, une seconde lame de verre V_2 sépare de la première l'électrode p.

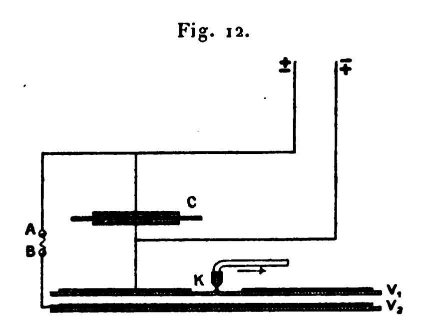
Dans le modèle III, l'électrode p est simplement appliquée sur un isolant quelconque formant support, et une seule épaisseur de diélectrique la sépare de l'électrode n.

Des taquets isolants maintiennent le parallélisme des éléments.

Ces deux derniers appareils fonctionnent sur aspiration par simple appel d'air.

Dans le but d'augmenter le nombre des oscillations dans mes ozoneurs, j'ai employé la disposition que je représente dans le schéma ci-dessous (*fig.* 12) : un condensateur *c*

Fig. 12.



est placé en dérivation sur le circuit du transformateur; un des conducteurs est coupé en AB, où jaillissent une série d'étincelles fermant, avec des vibrations très rapides, le circuit de l'ozoneur. On obtient une augmentation de la quantité d'ozone fournie par l'appareil, mais elle est hors de proportion avec la somme d'énergie qui se perd sous forme d'étincelles.

Si l'on faisait jaillir une série d'étincelles en un point du circuit situé avant le condensateur *c*, ce dernier jouerait alors le rôle d'une capacité additionnelle et augmenterait la durée de la décharge dans l'ozoneur.

J'ai également construit des appareils fonctionnant par simple appel d'air et formés par une série d'éléments superposés et munis d'un ou plusieurs orifices en leur centre. Les dispositifs que j'indique peuvent subir de nombreuses modifications.

On peut concevoir de deux façons différentes le fonctionnement de mes ozoneurs :

1° La décharge est continue et se manifeste sous forme



d'une seule étincelle dont la durée est de l'ordre de grandeur des billionièmes de seconde.

2° La décharge est oscillante et le mouvement vibratoire ne s'arrête qu'au bout d'un certain temps, qui est également de l'ordre de grandeur des billionièmes de seconde.

Dans ce cas, si nous appelons :

C la capacité,
L le coefficient de self-induction,
R la résistance du système formé par l'ozoneur et le transformateur,

la durée de chaque oscillation sera donnée par la formule connue :

$$T = 2\pi\sqrt{LC}.$$

Si N est le nombre des oscillations et si φ désigne la durée du courant alternatif portant les électrodes de mes ozoneurs à des potentiels égaux et de signes contraires, l'ozoneur fournira évidemment le maximum de travail utile pour un temps donné, lorsqu'on aura la relation :

$$2\pi N\sqrt{LC} = \frac{\varphi}{2}.$$

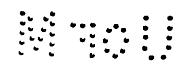
C'est-à-dire que *le rendement maximum sera obtenu lorsque le mouvement vibratoire de l'ozoneur s'éteindra au moment précis où l'alternateur lui communiquera une impulsion nouvelle.*

La représentation graphique (*fig.* 13) du phénomène en donne une idée très nette.

Soient OX, OY deux axes de coordonnées, OA la sinusoïde représentant les variations du courant de l'alternateur, OB la sinusoïde représentant les variations de potentiel des électrodes de l'ozoneur.

Le potentiel des électrodes est maximum quand le courant change de signe.

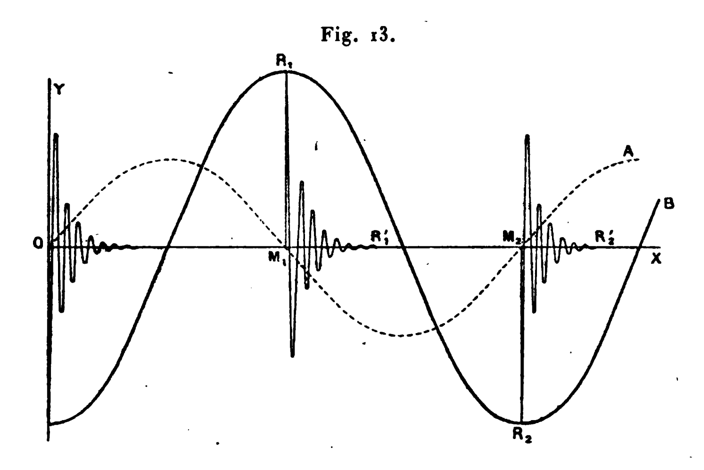
L'origine des décharges dans l'ozoneur sera donc con-



stamment située sur les ordonnées des points tels que M_1 M_2, ... Le mouvement vibratoire s'éteindra après une série d'oscillations représentées par les courbes $R_1 R'_1$, $R_2 R'_2$, ...

Entre la fin d'une série d'oscillations et l'origine d'une série nouvelle, il s'écoule un temps $R'_1 M_2$ pendant lequel

Fig. 13.



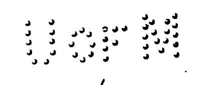
aucun travail effectif n'est produit dans l'ozoneur. Si l'on arrive à annuler $R'_1 M_2$, le mouvement vibratoire ne s'éteindra pas dans l'ozoneur.

Pratiquement la durée totale de la décharge oscillante $M_1 R'_1$, $M_2 R'_2$ est très courte par rapport à la durée d'une demi-période $M_1 M_2$.

J'ai essayé de mesurer la longueur de l'onde produite dans mes ozoneurs. Je n'ai pu y arriver encore par les méthodes connues.

Cette longueur d'onde doit être très faible.

Si la théorie que je viens d'exposer est exacte, on doit pouvoir augmenter dans de grandes proportions le nombre de périodes avant que les points $R'_1 M_2$ soient suffisamment rapprochés, pour que leur distance soit nulle ou infiniment petite; et, dans ces limites, le rendement en ozone doit être proportionnel au nombre de périodes.



c'est-à-dire au nombre de décharges provoquées dans l'ozoneur et à leur durée. Ce que je dis au sujet d'une décharge oscillante peut s'appliquer *a fortiori* à une décharge continue. Dans ce dernier cas, en effet, un temps plus considérable encore que dans le premier cas doit s'écouler entre la fin d'une décharge et l'origine d'une décharge nouvelle.

Variations du rendement en ozone avec le nombre de périodes. — Pour élucider la question, j'ai exécuté une série d'expériences avec un ozoneur à distribution latérale dont voici les caractéristiques :

Nombre d'éléments................	7
Épaisseur des diélectriques........	$0^{m},0019$
Surface active des électrodes.......	$0^{m^2},1483$

Au moyen de résistances appropriées j'ai maintenu constamment à 6000 volts le potentiel aux bornes de l'ozoneur; l'intensité du courant, mesurée à l'aide d'un milliampèremètre, n'a pas varié, du moins d'une manière appréciable; elle est restée égale à $0^{amp},00140$.

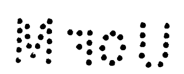
Je ferai remarquer, en passant, que de pareilles mesures d'intensité sont très difficiles à faire sur un seul appareil. Le mieux est de les exécuter sur un groupe d'au moins dix appareils montés en quantité; le quotient de l'intensité mesurée par le nombre d'appareils donne l'intensité du courant absorbée par un appareil.

La puissance absorbée par l'appareil en pleine marche était donc de $8^{watts},4$.

Le nombre de périodes a varié de 46 à 83,5 par seconde.

Il serait important de vérifier si, avec un nombre de périodes plus considérable, la puissance absorbée par mes ozoneurs resterait constante.

Le gaz soumis à l'effluve était de l'air pur et sec. A la sortie de l'ozoneur, il traversait une série de cinq flacons de 1^{lit} contenant chacun 180^{cc} d'une solution de 15^{gr}



d'iodure de potassium dans 900^{cc} d'eau, additionnés de 10^{gr} d'acide sulfurique.

Je résume, dans le Tableau ci-contre, les principales données de mes expériences et les résultats obtenus.

Ce qui frappe immédiatement à la seule inspection de ces chiffres, c'est l'accroissement considérable de la quantité d'ozone formé dans les différentes expériences.

La représentation graphique des résultats obtenus l'indique bien nettement.

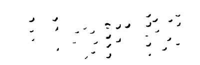
Lorsque deux expériences ont été faites avec le même nombre de périodes, le chiffre porté en ordonnée, pour l'ozone produit, est celui qui indique la moyenne des rendements.

Si l'on calcule les rapports successifs de la quantité d'ozone au nombre de périodes et qu'on prenne leur moyenne, on trouve le résultat suivant :

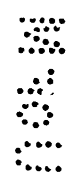
$$\frac{p}{n} = 2 + 0,023.$$

On peut donc dire, en tenant compte des erreurs d'expérience et surtout de la difficulté qu'on éprouve à maintenir rigoureusement constant un potentiel de 6000 volts, que, dans les limites dans lesquelles j'ai opéré, toutes choses égales d'ailleurs, le rendement en ozone et le nombre de périodes sont liés par la loi suivante :

Le rendement en ozone est proportionnel au nombre de périodes du courant alternatif employé pour actionner l'ozoneur.



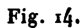
Facteurs.	Expériences. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Nombre de tours par minute de l'induit	920	1120	1140	1140	1350	1350	1670	1670
Périodes par seconde (n)	46	56	57	57	67,50	67,50	83,50	83,50
Potentiel aux bornes du primaire du transformateur	40^v	80^v	80^v	80^v	80^v	80^v	80^v	80^v
Potentiel aux bornes du secondaire du transformateur	6000^v	6000^v	6000^v	6000^v	6000^v	6000^v	6000^v	6000^v
Volume d'air employé	70^{lit}	70^{lit}	70^{lit}	68^{lit}	70^{lit}	71^{lit}	68^{lit}	70^{lit}
Durée de l'expérience	0^h15^m	0^h15^m	0^h15^m	0^h15^m	0^h15^m	0^h15^m	0^h15^m	0^h15^m
Ozone produit (p)	$0^{gr},092$	$0^{gr},105$	$0^{gr},110$	$0^{gr},1135$	$0^{gr},147$	$0^{gr},138$	$0^{gr},180$	$0^{gr},170$



VARIATIONS DU RENDEMENT EN OZONE AVEC LE NOMBRE DE PÉRIODES.

Représentation graphique des résultats obtenus.

Fig. 14.



Ces expériences constituent la vérification la plus nette de la théorie que j'ai exposée.

De la loi que je viens d'énoncer on peut tirer un grand nombre de déductions importantes au point de vue pratique. On peut, en particulier, calculer le nombre de périodes que doit avoir un courant alternatif actionnant un de mes appareils, pour fournir en ozone un rendement voisin du rendement théorique. Je me réserve de poursuivre mes expériences dans ce sens.

Rendement des ozoneurs résonateurs. — Quoi qu'il en soit, j'ai déterminé les rendements qu'on peut obtenir, a l'heure actuelle, avec mes ozoneurs au moyen de courants alternatifs fournissant 80 périodes seulement par seconde et en utilisant directement l'oxygène de l'air.

J'ai employé pour mes expériences l'appareil et le dispositif expérimental qui m'ont servi à étudier les variations de rendement en ozone avec le nombre de périodes du courant. Le potentiel aux bornes de l'ozoneur a été constamment maintenu à 6500 volts; dans ces conditions, on ne peut constater aucun échauffement notable, même après plusieurs heures de marche.

L'intensité du courant $0^{amp},00146$ n'a pas varié d'une manière sensible avec la vitesse du courant gazeux. Le débit moyen par centimètre carré d'électrode était donc de $0^{amp},000989$.

Je résume, dans le Tableau suivant, les principaux résultats que j'ai obtenus :

Température.	Air: Durée.	Air: Volume employé.	Air: Débit par heure.	Ozone obtenu.	Ozone par litre d'air.	Ozone par heure.	Ozone par jour.	Puissance absorbée: E.	Puissance absorbée: I.	Puissance absorbée: W.	Rendements. — Ozone: par cheval-heure.	Rendements. — Ozone: par cheval-jour.	Rendements. — Ozone: p. 100 du rendement théorique.
°	h m	lit	lit	gr	gr	gr	gr			w	gr	gr	
18	1.15	45	36	0,598	0,0133	0,479	11,496	6500	0,00146	9,5	37,11	890,64	3,60
22	1. «	84	84	0,983	0,0117	0,983	23,592	6500	0,00146	9,5	76,15	1827,60	7,39
18	0.40	90	135	0.855	0,0095	1,282	30,768	6500	0,00146	9,5	99,32	2383,68	9,64
18	0.40	105	157,5	0,871	0,0083	1,307	31,368	6500	0,00146	9,5	101,26	2430,24	9,83
18	0.35	105	180	0,861	0,0082	1,476	35,420	6500	0,00146	9,5	114,35	2744,40	11,10
18	0.30	128	256	0,819	0,0064	1,638	39,312	6500	0,00146	9,5	126,900	3045,60	12,32
18	0.32	190	356,2	0,893	0,0047	1,674	40,176	6500	0,00146	9,5	129,69	3112,56	12,58
22	0.34	210	370	0,869	0,00414	1,532	36,768	6500	0,00146	9,5	118,69	2848,56	11,51
21	0.30	200	400	1,000	0,005	2,000	48,000	6500	0,00146	9,5	154,95	3718,80	15,04

Il résulte de ces chiffres :

1° Que la quantité d'ozone produite augmente sensiblement avec la vitesse du courant gazeux et qu'elle est d'autant plus élevée qu'on s'éloigne davantage du point de saturation ;

2° Qu'avec un courant alternatif de 80 périodes seulement par seconde, on peut obtenir $3^{kg},718$ d'ozone par cheval et par jour, ce qui porte à 15,04 pour 100 du chiffre théorique un rendement qui était primitivement inférieur à 2 pour 100.

CHAPITRE II.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'OZONE.

L'ozone est un oxydant énergique; son rôle dans les actions chimiques peut s'effectuer de deux manières différentes :

1° *La molécule entière entre en réaction.*

C'est ce qui se produit, par exemple, quand l'ozone réagit sur l'essence de térébenthine et le chlorure stanneux. M. Soret a vérifié ce fait en étudiant, sur de l'ozone de même provenance, l'action de ces corps et celle de la chaleur. Sous cette dernière influence, une masse gazeuse ozonée éprouve une augmentation de volume qui est la moitié de la diminution de volume que subit une masse de composition identique soumise à l'action de l'essence de térébenthine ou du chlorure stanneux.

2° *Le tiers seulement de la molécule réagit.*

C'est le phénomène qui se produit dans la majeure partie des cas. Ainsi, dans l'action de l'ozone sur l'iodure de potassium, un atome seulement agit comme oxydant, les deux autres restant unis pour donner un volume

d'oxygène égal à celui qu'occupait l'ozone avant sa décomposition.

Schœnbein ([1]) a indiqué un ingénieux procédé basé sur l'emploi de l'ozone pour différencier les taches d'arsenic et d'antimoine : les premières s'oxydent plus vite que les secondes, lorsqu'on les approche d'une pointe par où s'écoule de l'électricité.

M. Ogier ([2]) a trouvé que, si l'on fait réagir l'effluve électrique sur un mélange d'oxygène et d'iode enfermé dans un tube de grande dimension et chauffé de manière à maintenir l'iode à l'état de vapeur, on voit se former rapidement les divers composés oxygénés de l'iode : acide iodeux, hypoïodique, iodique et periodique.

Dans les sels manganeux, l'ozone détermine, d'après un très intéressant travail de M. Maquenne ([3]), la formation d'hydrate de peroxyde de manganèse.

D'une étude faite par M. l'abbé Mailfert ([4]), il résulte que les sels de mercure, d'argent, de plomb, de bismuth, de nickel, de cobalt, de manganèse, de chrome, pris à un degré d'oxydation inférieur, sont amenés par l'ozone au degré maximum.

M. Houzeau ([5]) a constaté que le mercure, le zinc, le fer, l'argent sont attaqués à froid par l'ozone et transformés en oxydes.

M. Houzeau a trouvé également que, si l'on fait tomber quelques gouttes d'ammoniaque dans une éprouvette pleine d'ozone, il se forme des vapeurs blanches d'azotate et d'azotite d'ammonium.

Avec les hydracides, l'ozone se combine à l'hydrogène

([1]) *Jahresberichte*, 1847, t. I, p. 968.
([2]) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 722.
([3]) *Comptes rendus*, t. XCIX, p. 795.
([4]) *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 860.
([5]) *Ann. Chim. et Phys.*, 1861, t. LXII, p. 129.

et met le radical en liberté. Ainsi, en faisant passer de l'ozone dans une solution chlorhydrique contenant une lame d'or, on constate la formation de chlorure d'or. Les sulfures sont transformés en sulfates, l'hyposulfite de sodium devient précipitable par le chlorure de baryum.

Les teintures de tournesol, de bois de campêche, de cochenille, sont décolorées.

Dumas [1] a étudié l'action de l'ozone sur la fermentation alcoolique et a trouvé que ce gaz paraît n'exercer qu'une action légèrement retardatrice.

M. Berthelot [2] a étudié la formation des composés nitrés sous l'influence de l'ozone. Il n'a pas réussi à constater, ainsi que l'avait signalé Schœnbein, l'oxydation de l'azote libre par l'ozone en présence des alcalis.

M. Jouglet [3] a constaté que la nitroglycérine, l'iodure d'azote, le chlorure d'azote font explosion quand on les introduit dans une atmosphère ozonée. Les poudres au picrate de potassium s'altèrent lentement dans les mêmes conditions.

L'action de l'ozone sur les différents groupes des corps de la Chimie organique a été très peu étudiée; quelques expériences seulement ont été faites en particulier sur le méthane, l'éthylène et le benzène; encore les résultats obtenus avec ce dernier corps par différents expérimentateurs ne sont-ils pas concordants.

J'ai repris les études faites et je les ai étendues à d'autres séries de corps. Mes expériences ont porté :

1° Sur les carbures saturés (CH^4) et non saturés :

$$(CH^2 = CH^2, CH \equiv CH)$$

de la série grasse;

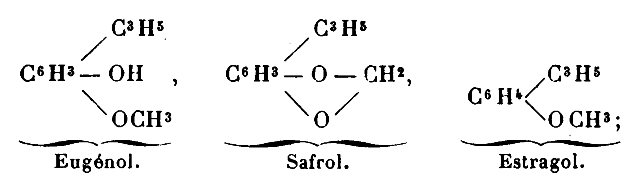
---

[1] *Ann. Chim. et Phys.*, 1874, 5e série, t. III, p. 81.

[2] *Ann. Chim. et Phys.*, 1877, 5e série. t. XXII, p. 440.

[3] *Comptes rendus*, t. LXX, p. 539.

2° Sur quelques carbures à noyau benzénique simple (C^6H^6) ou à chaînes latérales ouvertes :



Eugénol. Safrol. Estragol.

3° Sur les alcools monoatomiques primaires méthylique (CH^3OH), éthylique (C^2H^5OH), sur le glycol ($CH^2OH — CH^2OH$) et sur la glycérine

($CH^2OH-CHOH-CH^2OH$);

4° Sur le phénol (C^6H^5OH) et les diphénols, pyrocatéchine [$C^6H^4(OH)_1(OH)_2$], la résorcine [$C^6H^4(OH)_1(HO)_3$] et l'hydroquinone [$C^6H^4(OH)_1(OH)_4$];

5° Sur la phénylamine ($C^6H^5AzH^2$);

6° Sur la paratoluidine ($C^6H^4.CH^3.AzH^2$).

Action de l'ozone sur le méthane.

MM. Houzeau et Renard [1] ont les premiers étudié l'action de l'ozone sur le méthane; ils concluent de leurs expériences que cette action paraît être nulle à la température ordinaire.

M. Maquenne [2] émit également l'opinion que l'ozone ne réagit pas sur le méthane à froid. Je crois qu'il faut attribuer les résultats obtenus par ces savants, qui sont des expérimentateurs très habiles, à ce que l'ozone qu'ils ont employé était dilué dans un trop grand excès d'oxygène ou d'air. J'ai repris leurs expériences.

J'ai préparé le méthane par décomposition sous l'influence de la chaleur d'un mélange d'acétate de sodium et d'hydrate de baryum. La substitution de l'hydrate de baryum à la chaux sodée qu'on emploie ordinairement pré-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1873, t. XIX, p. 408.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1882, t. XXXVII, p. 298.

sente de nombreux avantages : l'attaque du verre est moins vive et le dégagement gazeux est plus régulier.

En chauffant ensemble :

100^{gr} d'acétate de sodium,
100^{gr} d'hydrate de baryum,

on obtient en moyenne 20^{lit} de gaz.

Ce gaz n'est pas pur; cela n'a rien d'étonnant, étant donnée la température élevée à laquelle se fait la réaction. Il contient non seulement du méthane, mais d'autres carbures non saturés et en particulier de l'éthylène.

Je l'ai soigneusement purifié par plusieurs barbotages dans l'acide sulfurique concentré et chaud suivis de lavages dans des solutions alcalines.

L'appareil que j'ai utilisé (*fig.* 15) se compose essentiellement :

De deux gazomètres G_1, G_2 contenant l'un le méthane pur, l'autre l'oxygène;

D'une série de tubes à potasse et à ponce sulfurique D pour purifier et dessécher l'oxygène;

D'un ozoneur T;

De deux barboteurs à acide sulfurique B_1, B_2 :

De deux tubes concentriques t_1, t_2 qui amènent dans le cylindre A le mélange d'oxygène ozoné et de méthane; ce cylindre est entouré d'un manchon dans lequel on peut envoyer un courant de vapeur au moyen d'un ballon E;

Enfin de quatre flacons barboteurs F_1, F_2, F_3, F_4, contenant de l'eau distillée rigoureusement neutre dans lesquels le mélange d'ozone et de méthane, après avoir réagi, se dépouille de tous ses produits solubles.

J'ai exécuté deux séries d'expériences, une à froid et une à chaud.

Action de l'ozone sur le méthane a froid. — L'appareil étant disposé comme l'indique la *fig.* 20, on lance dans l'ozoneur le courant électrique (6000 volts) et l'on fait arriver bulle à bulle dans le cylindre A l'oxygène ozoné

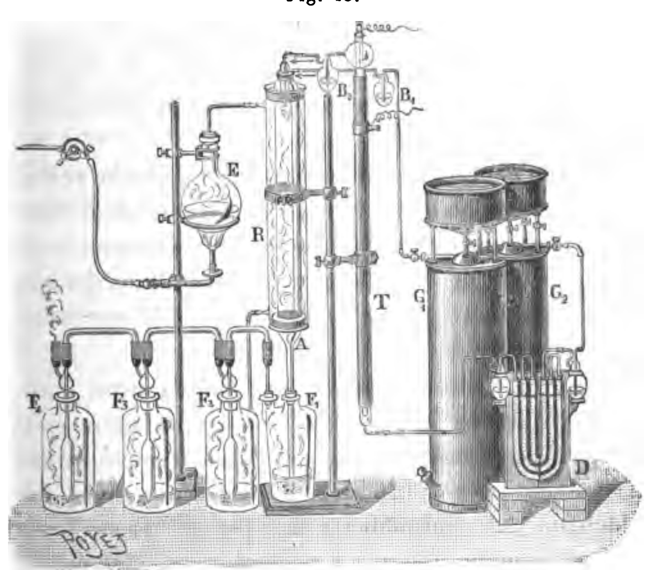
et le méthane : des fumées blanches apparaissent au contact des deux gaz.

J'ai arrêté l'expérience après avoir fait passer dans l'appareil 25^{lit} de méthane, soit environ 18^{gr} et 25^{lit} d'oxygène ozoné contenant 1^{gr},250 d'ozone pur.

En débouchant les flacons laveurs, on perçoit très nettement une odeur d'aldéhyde formique qui paraît accompagnée de celle de l'alcool méthylique.

Il est facile de constater la présence de l'aldéhyde en traitant dans un tube à essais quelques centimètres cubes des eaux de lavage par le nitrate d'argent ammoniacal : on obtient sur les parois du tube un miroir d'argent métallique réduit. L'alcool, s'il s'en forme, se trouve dans

Fig. 15.



les eaux de lavage en trop petite quantité pour qu'il soit possible de l'isoler. La liqueur est acide ; elle rougit nettement le papier de tournesol.

Action de l'ozone sur le méthane a chaud. — J'ai re-

commencé l'expérience en opérant sur les mêmes quantités d'oxygène ozoné et de méthane et en faisant circuler autour du cylindre A un courant de vapeur d'eau qui portait le mélange gazeux à 100°.

Les vapeurs blanches se forment avec plus d'abondance au contact des deux gaz; on retrouve dans les eaux de lavage de l'aldéhyde et des traces d'acide.

Il était intéressant de connaître les quantités respectives d'aldéhyde et d'acide qui se forment dans cette réaction et d'essayer d'isoler l'alcool. J'ai opéré à cet effet sur des masses gazeuses d'un volume beaucoup plus considérable qu'à froid. J'ai mis en œuvre :

Méthane	200^{lit}
Oxygène ozoné	300^{lit}

soit environ 144^{gr} de méthane et 15^{gr} d'ozone.

Dans chacun des flacons barboteurs F_1, F_2, F_3, F_4 se trouvaient 100^{cc} d'eau distillée neutre et un petit morceau de papier de tournesol bleu.

Dès que l'opération commence, les flacons se remplissent de vapeurs blanches et le papier de tournesol indique que les eaux de lavage deviennent successivement acides. L'opération terminée, j'ai réuni les contenus des quatre flacons barboteurs et je les ai traités de la manière suivante :

a. 100^{cc} ont été distillés dans un ballon muni d'un de mes appareils rectificateurs à cinq boules pour essayer d'isoler l'alcool méthylique. Le commencement de la distillation est précédé du dégagement d'une forte odeur d'aldéhyde. Le thermomètre marque 96° quand les premières gouttes tombent à l'extrémité du réfrigérant; il monte rapidement à 100° pour s'y fixer jusqu'à la fin de la distillation. Il n'y a donc pas d'alcool méthylique en quantité appréciable.

b. 100^{cc} sont épuisés par 250^{cc} d'éther, et la solution éthérique est agitée pendant une heure avec 10^{cc} de bi-

sulfite de sodium à 40° B., pour essayer d'obtenir la combinaison bisulfurique de l'aldéhyde. Le bisulfite s'épaissit, mais on n'obtient pas de combinaison solide. Traitée par l'acide sulfurique dilué et chauffée vers 50°, la solution de bisulfite se décompose en dégageant une forte odeur d'aldéhyde, qu'on perçoit nettement, malgré celle de l'acide sulfureux, qui se produit en même temps.

1^{cc} d'eau de lavage donne, avec le nitrate d'argent ammoniacal, un beau miroir d'argent métallique.

c. 100^{cc} des eaux de lavage additionnés d'une goutte de phénol-phtaléine, sont neutralisés par une solution titrée de soude au $\frac{1}{10}$ normale, dont 1^{cc} correspond à $0^{gr},0046$ d'acide formique.

22^{cc} de cette solution sont nécessaires pour absorber tout l'acide. Ce chiffre correspond, pour les 100^{cc} d'eau employée, à $0^{gr},1012$ d'acide formique. La quantité totale d'acide formé pendant la réaction est donc de $0^{gr},4048$.

En résumé, dans l'action de l'ozone sur le méthane, il se forme de l'aldéhyde formique et de l'acide formique. La réaction a lieu en deux phases :

$$(1)\qquad 2\mathrm{H}-\underset{\substack{|\\ \mathrm{H}}}{\overset{\substack{\mathrm{H}\\ |}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{H}+2\mathrm{O}^3=2\underset{\substack{|\\ \mathrm{H}}}{\overset{\substack{\mathrm{H}\\ |}}{\mathrm{C}}}=\mathrm{O}+\mathrm{H}^2\mathrm{O}+2\mathrm{O}^2,$$

$$(2)\qquad \underset{\substack{|\\ \mathrm{H}}}{\overset{\substack{\mathrm{H}\\ |}}{\mathrm{C}}}=\mathrm{O}+\mathrm{O}^3=\underset{\substack{|\\ \mathrm{OH}}}{\overset{\substack{\mathrm{H}\\ |}}{\mathrm{C}}}=\mathrm{O}+\mathrm{O}^2.$$

Action de l'ozone sur l'éthylène.

Schœnbein [1], ayant fait réagir l'ozone sur l'éthylène, constata qu'il se forme au contact des deux gaz d'abondantes fumées blanches qui ont une odeur piquante très désagréable. L'eau dans laquelle on dissout ces fumées est

[1] *Journ. f. prackt. Chem.*, 1868, t. CV, p. 234.

neutre, mais elle devient acide au bout d'un certain temps.

MM. Houzeau et Renard [1] trouvèrent que l'ozone très concentré produit une explosion en arrivant sous une cloche remplie d'éthylène.

L'oxygène ozoné qu'ils employèrent contenait probablement plus de 50^{mgr} d'ozone par litre, car, avec de l'ozone à ce degré de concentration, je n'ai jamais constaté semblable phénomène.

J'ai utilisé, pour étudier l'action de l'ozone sur l'éthylène, l'appareil qui m'a servi à étudier l'action de l'ozone sur le méthane; mais, dans la crainte d'une explosion qui aurait pu être dangereuse, étant donné le volume de la masse gazeuse mise en œuvre, je n'ai opéré qu'à la température ordinaire (14°).

L'éthylène employé était préparé en déshydratant l'alcool éthylique par l'acide sulfurique. 100^{gr} d'alcool, chauffés avec 300^{gr} d'acide sulfurique, fournissent environ 35^{lit} d'éthylène; mais ce gaz est impur, il contient, en particulier, de l'acide sulfureux, dont il faut avoir soin de le débarrasser en le lavant avec une solution de soude.

Dans une première expérience, j'ai fait passer dans l'appareil 25^{lit} d'éthylène, soit environ 31^{gr}, et 25^{lit} d'oxygène ozoné contenant $1^{gr},250$ d'ozone. D'abondantes vapeurs blanches, beaucoup plus épaisses qu'avec le méthane, se forment au contact des deux gaz. L'eau des flacons laveurs ne les retient pas entièrement.

L'opération terminée, on constate que cette eau dégage une forte odeur d'aldéhyde qui semble accompagnée de celle de l'alcool éthylique; la présence de l'aldéhyde se caractérise aisément au moyen du miroir d'argent produit dans un tube à essais par le nitrate d'argent ammoniacal. L'alcool est en trop petite quantité pour pouvoir être isolé. Je n'ai pu trouver de traces de glycol.

Dans le but de déterminer aussi exactement que pos-

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1873, t. XIX, p. 88.

sible les quantités d'aldéhyde et d'acide qui se forment dans la réaction, et d'isoler une quantité appréciable d'alcool éthylique ou de glycol, j'ai fait une deuxième expérience en opérant sur

200 litres d'éthylène,
300 litres d'oxygène ozoné,

c'est-à-dire environ 253^gr d'éthylène et 15^gr d'ozone pur.

Dans les flacons barboteurs F_1, F_2, F_3, F_4 étaient disposés 400^cc d'eau distillée, rigoureusement neutre, tenant en suspension de petits morceaux de papier de tournesol bleu.

Les premières vapeurs arrivant dans les barboteurs rendent acides les eaux de lavage et font rougir le papier de tournesol.

L'opération terminée, j'ai réuni les contenus des quatre flacons et j'ai exécuté sur diverses portions les essais suivants :

a. 100^cc ont été distillés dans un ballon muni d'un de mes appareils rectificateurs à 5 boules. L'ébullition commence à 95°, elle est précédée du dégagement d'une forte odeur d'aldéhyde. Le thermomètre monte rapidement et se fixe à 100°. On ne constate donc ni la présence d'alcool éthylique, ni celle du glycol.

b. 100^cc des eaux de lavage sont épuisés par 250^cc d'éther. On ajoute à cet éther 10^cc de bisulfite de sodium à 40° B. et l'on agite pendant une heure, pour essayer d'isoler l'aldéhyde à l'état de combinaison bisulfitique. On ne peut obtenir de combinaison solide, mais le bisulfite devient sirupeux, et l'on peut constater, en le décomposant par l'acide sulfurique dilué, qu'il a absorbé une certaine quantité d'aldéhyde.

On vérifie, du reste, aisément la formation de cette dernière au moyen du nitrate d'argent ammoniacal.

c. 100^cc des eaux de lavage sont additionnés d'une goutte de phénol-phtaléine et neutralisés exactement par

une solution de soude au $\frac{1}{10}$ normale : 1^{cc} de cette solution correspond à $0^{gr},006$ d'acide acétique. Il m'a fallu 48^{cc} pour neutraliser les 100^{cc} d'eaux de lavage employés. Ils contenaient donc $0^{gr},288$ d'acide acétique, et il s'en est formé en tout, dans la réaction, $1^{gr},182$.

En résumé, dans l'action de l'ozone sur l'éthylène, il se forme de l'aldéhyde éthylique et de l'acide acétique. La réaction a lieu en deux phases :

$$\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix} + O^3 = \begin{matrix} CHO \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + O^2,$$

$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + O^3 = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + O^2.$$

Action de l'ozone sur l'acétylène.

L'ozone réagit sur l'acétylène avec dégagement de chaleur et de lumière ; lorsqu'il est concentré (50^{mgr} par litre), il provoque de violentes explosions :

$$CH \equiv CH + 2\,O^3 = 2\,CO^2 + H^2O + O.$$

L'acétylène que j'ai employé pour mes expériences a été obtenu en décomposant par l'eau le carbure de calcium et en faisant absorber par une solution ammoniacale de chlorure cuivreux le gaz qui se dégage et qui contient de nombreuses impuretés. On obtient ainsi un précipité rouge d'acétylure cuivreux :

$$C^2H^2, Cu^2O^2,$$

qui, décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit de l'acétylène pur.

L'expérience peut se faire sans danger en se servant, comme cloche à gaz, de simples tubes à essais enveloppés de toile métallique et placés sur une cuve à eau.

On obtient des effets qui varient avec les quantités respectives d'acétylène et d'ozone qui entrent en réaction :

1° Si l'on fait arriver dans un tube à essais contenant 2^{cc} d'acétylène, 2^{cc} d'oxygène ozoné concentré, une violente explosion se produit et le tube vole en éclats.

2° Si, dans un volume plus considérable d'acétylène, 10^{cc}, on fait arriver 2^{cc} d'oxygène ozoné, on obtient une explosion beaucoup moins vive. En général, le tube à essais n'est pas brisé. Une flamme fuligineuse court le long de ses parois en y laissant un abondant dépôt de charbon.

Action de l'ozone sur le benzène.

Cette étude était très intéressante à faire, car les différents auteurs qui se sont occupés de la question ne sont pas d'accord sur la nature exacte des produits de la réaction.

Houzeau et Renard (¹) prétendent que l'ozone concentré, réagissant sur le benzène pur, donne des produits acides

$$(H.CO.OH, CH^3-CO.OH),$$

et qu'il se forme en outre un corps blanc gélatineux, l'ozobenzène, qui détone avec violence sous l'influence d'un choc ou de la chaleur.

Leeds (²) nia l'existence de l'ozobenzène.

Il exécuta avec de l'oxygène ozoné, contenant jusqu'à 70^{mgr} d'ozone par litre, une série d'expériences, en opérant chaque fois sur 35^{gr} environ de benzène. Dans quelques expériences le benzène fut refroidi, dans d'autres il resta à la température ordinaire, et finalement il fut chauffé à 50°. Le résultat fut le même dans les trois cas : il se produisit beaucoup d'acide carbonique et le benzène se convertit en une masse huileuse jaune foncé, contenant des cristaux d'acide oxalique. Quand l'expérience était faite dans de petits ballons, il se séparait sur les bords du

(¹) *Bull. Soc. Chim.*, 1873, t. XIX, p. 408.
(²) *Chem. News*, 1881, t. XLIV, p. 219.

liquide une masse blanchâtre et amorphe. De ces résidus, Leeds ne put retirer aucun corps cristallisé, ni par l'usage de dissolvants, ni par sublimation. Il n'obtint pas le corps explosif de Houzeau et Renard.

M. Renard reprit les expériences qu'il avait faites avec M. Houzeau (¹) et conclut formellement à l'existence de l'ozobenzène.

Dans ces conditions, de quel côté était la vérité?

C'est ce que j'ai voulu rechercher.

A cet effet, j'ai d'abord préparé du benzène rigoureusement pur, débarrassé de toute trace de thiophène par plusieurs agitations avec de l'acide sulfurique concentré et soigneusement rectifié. J'ai étudié sur ce benzène l'action de l'air ozoné et de l'oxygène pur ozoné.

Action de l'air ozoné sur le benzène. — Préparé au moyen de mon tube à ozone (²), l'air ozoné que j'ai employé contenait environ 15^{mgr} d'ozone par litre. J'en ai fait passer 100^{lit} dans 100^{gr} de benzène répartis dans deux petits flacons barboteurs. L'opération a eu lieu à 14°.

Les parois des flacons se recouvrent, vers la fin de l'expérience, d'un léger dépôt gélatineux blanchâtre.

En évaporant l'excès de benzène dans un courant d'air, on obtient quelques centigrammes d'une substance blanche amorphe qui, portée brusquement à 500°, brûle avec une légère détonation.

Action de l'oxygène ozoné sur le benzène. — Dans deux petits flacons barboteurs j'ai mis 100^{gr} de benzène et j'ai fait passer, à 15°, 50^{lit} d'oxygène ozoné contenant en moyenne 50^{mgr} d'ozone par litre.

L'expérience a duré quatre heures. Au bout de deux heures, le liquide du premier flacon commence à se troubler, un dépôt gélatineux se forme sur les parois. A la

(¹) *Comptes rendus*, 1895, t. CXX, p. 1177.

(²) Chap. I, *Préparation de l'ozone*, p. 77.

troisième heure, un dépôt semblable apparaît sur les parois du deuxième flacon. Ce dépôt gélatineux augmente de plus en plus et, à la quatrième heure, il forme à la partie supérieure du premier flacon une couche d'environ $1^{mm},5$ d'épaisseur.

L'opération terminée, le benzène, vu par transparence, apparaît avec une fluorescence bleue très accentuée ; par réflexion, il est jaune clair. L'agitation développe la fluorescence.

Les contours du dépôt formé sur les parois du flacon présentent des reflets irisés.

En recueillant avec précaution quelques centigrammes du dépôt gélatineux du premier flacon et en les échauffant sur un verre de montre, au-dessus d'un bec Bunsen, on obtient une détonation.

Ce dépôt gélatineux explosif est évidemment l'ozobenzène de MM. Houzeau et Renard.

En admettant la formule $C^6H^6O^6$, proposée par M. Renard, la réaction qui lui donne naissance serait la suivante :

$$C^6H^6 + 6O^3 = C^6H^6O^6 + 6O^2.$$

L'ozobenzène a une odeur forte et irritante rappelant celle de l'ozone concentré.

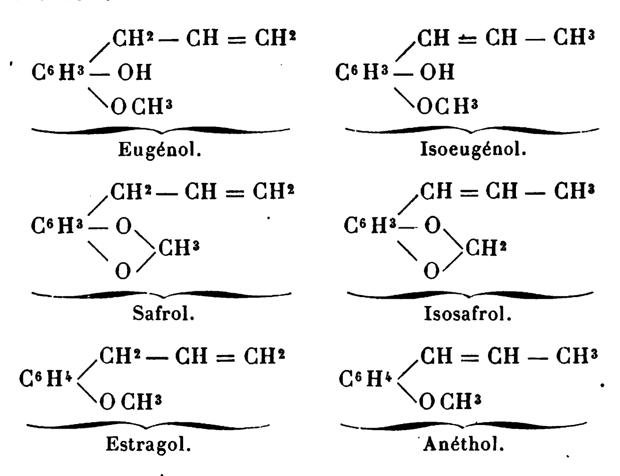
La solution benzénique est fortement acide. Traitée par l'acide sulfurique, elle noircit et dégage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique ; elle contient donc de l'acide oxalique.

Il se forme également de l'eau dans la réaction.

La solution benzénique ne contient pas de traces de phénol. En effet, le chlorure ferrique ne donne pas de coloration violette ; le chlorure de chaux, en présence d'ammoniaque, ne se colore pas en bleu ; l'eau de brome ne donne pas de précipité.

Action de l'ozone sur l'eugénol, le safrol, l'estragol et leurs isomères.

J'ai montré, dans l'étude de l'action de l'ozone sur le méthane et l'éthylène, sa tendance très marquée à produire des aldéhydes avec les carbures saturés et non saturés de la série grasse. Cette propriété se retrouve, mais d'une manière beaucoup plus nette, dans les carbures à noyau benzénique avec chaînes latérales ouvertes, en particulier, avec l'eugénol, le safrol et l'estragol. Chacun de ces corps peut exister sous deux modifications isomériques différentes :



Traité par l'ozone, chacun d'eux donne l'aldéhyde correspondante [1].

Les rendements les plus élevés sont obtenus, comme cela est du reste évident *a priori*, en opérant sur le carbure dont la double liaison est la plus rapprochée du noyau benzénique.

Les carbures de la deuxième série s'obtiennent en trai-

---

(1) *Ass. franç. pour l'avanc. des Sciences, C. rendus du Congrès de Bordeaux*, 1895, p. 236.

tant ceux de la première par la potasse alcoolique à chaud.

VANILLINE. — L'isoeugénol oxydé par l'ozone fournit directement de la vanilline :

$$\begin{array}{ccc} & CH^3 & \\ & | & \\ & CH & \\ & \| & \\ & CH & \\ & | & \\ & C & \\ HC & \diagup\!\!\diagup \quad \diagdown & CH \\ HC & \diagdown\!\!\diagdown \quad \diagup & C.OH \\ & C & \\ & | & \\ & OCH^3 & \end{array} + 2O^3 = 2O^2 + CH^3 - C\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{array} + \begin{array}{ccc} & O \quad H & \\ & \diagdown\!\!\diagdown \ \diagup & \\ & C & \\ & | & \\ & C & \\ HC & \diagup\!\!\diagup \quad \diagdown & CH \\ HC & \diagdown\!\!\diagdown \quad \diagup & C.OH \\ & C & \\ & | & \\ & OCH^3 & \end{array}$$

L'opération peut se faire en dissolvant 100gr d'isoeugénol dans 1000gr d'acide acétique, et en faisant passer dans le mélange un courant d'air ozoné. L'ozone réagit nettement, même à froid; mais il vaut mieux opérer au bain-marie. On a soin de surmonter le ballon d'un long réfrigérant à reflux pour condenser les vapeurs d'acide acétique.

En employant un courant gazeux circulant à la vitesse de 400lit à l'heure et contenant 0gr,005 d'ozone par litre, l'oxydation est terminée au bout de 24 heures. On distille au bain-marie et dans le vide l'excès d'acide acétique; le résidu est dissous dans l'éther: on agite la solution éthérée avec du bisulfite de sodium, à 40° B., qui s'empare de la vanilline. La combinaison bisulfitique :

$$\begin{array}{ccc} & C\begin{array}{l} \diagup H \\ - SO^3Na \\ \diagdown OH \end{array} & \\ & | & \\ & C & \\ HC & \diagup\!\!\diagup \quad \diagdown & CH \\ HC & \diagdown\!\!\diagdown \quad \diagup & C.OH \\ & C & \\ & | & \\ & OCH^3 & \end{array}$$

ne peut, en général, s'isoler à l'état solide. Il m'est arrivé cependant de l'obtenir. Dans la majeure partie des cas elle reste en solution dans l'excès de bisulfite.

Pour séparer la combinaison bisulfitique de la solution éthérée, on décante simplement la couche inférieure au moyen d'un entonnoir à robinet. Décomposée à 50° par de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, elle laisse surnager une couche huileuse qui n'est autre que de la vanilline.

On refroidit et l'on recueille toute la vanilline produite par une série d'épuisements méthodiques à l'éther; ce dernier laisse par évaporation la vanilline brute que l'on purifie par distillation et que l'on fait cristalliser.

La vanilline obtenue se présente sous la forme d'une masse soyeuse blanche. Elle fond à 80°, bout à 280° à la pression normale en se résinifiant partiellement. Sous un vide de 20^{mm} elle distille à 170°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther.

J'indique dans le tableau ci-dessous, pour différentes températures et en grammes par litre, les solubilités de la vanilline dans l'eau et l'alcool :

Températures.	Eau.	Alcool. 15°.	30°.	60°.	95°.
0°.....	2,4	30	50	300	900
10.....	5,2	50	80	755	1100
20.....	15,5	66,6	180	1500	1750
30.....	25,0	98	400	1750	2000
40.....	33,0	133,3	600	2000	3000
50.....	44,4	166,6	750	3000	5000
78.....	66,6	400	950	4000	10000

L'analyse de la vanilline a donné les résultats suivants :

	gr
Matière employée	0,3520
CO^2	0,8170
H^2O	0,1609

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^8O^3$.
C	63,29	63,15
H	5,07	5,26
O	31,64	31,59

La vanilline, préparée par la méthode que je viens de décrire, est identique à celle qu'on obtient par épuisement des gousses de vanille ; ses solutions jaunissent à l'air et il est très difficile de l'avoir en cristaux bien blancs.

Pipéronal. — Si, dans la préparation précédente, on substitue l'isosafrol à l'isoeugénol, on obtient le pipéronal :

```
       CH3
        |
       CH
        ||
       CH                                                  O   H
        |                                                   \\ /
        C                                                    C
     //   \                                                  |
   HC      CH                              O                 C
    |      ||     + 2O3 = 2O2 + CH3 — C //    +          //    \
   HC      C                               \ H          HC      CH
     \\   /  \                                           |      ||
        C     O                                         HC      C
         \    |                                           \\   /  \
          O — CH2                                            C     O
                                                              \    |
                                                               O — CH2
```

L'oxydation de l'isosafrol peut se faire comme pour l'isoeugénol en opérant en solution acétique. On dissout 100^{gr} d'isosafrol dans 1000^{gr} d'acide acétique, et l'on fait passer dans le mélange, à la température du bain-marie, un courant d'air ozoné. Avec un courant gazeux contenant $0^{gr},005$ d'ozone par litre et circulant à la vitesse d'environ 400^{lit} à l'heure, l'oxydation est terminée au bout de vingt-quatre heures, c'est-à-dire lorsqu'on a fait

réagir environ 50gr d'ozone. Le produit de l'oxydation est d'une blancheur remarquable, ce qui n'a lieu avec aucun des oxydants connus jusqu'ici.

On évapore l'excès d'acide acétique dans le vide; le résidu est dissous dans l'éther et traité par le bisulfite de sodium.

La combinaison bisulfitique du pipéronal cristallise beaucoup plus facilement que celle de la vanilline :

```
        /H
       C—SO³Na
       | \OH
       C
   HC//  \CH
     |    ||
   HC\\  /C\
       C     O
        \    |
         O—CH²
```

Elle se présente sous forme d'une masse blanche douée d'une odeur agréable quand elle est très pure. Au bout de quelques minutes d'agitation la combinaison d'aldéhyde et de bisulfite se prend en masse. On jette sur une toile très fine le produit obtenu et on le presse fortement pour le débarrasser de l'excès d'éther et de bisulfite.

On obtient ainsi des gâteaux qui, broyés finement et décomposés par l'acide sulfurique étendu, fournissent du pipéronal pur, qu'on recueille au moyen d'une série d'épuisements méthodiques à l'éther. Par évaporation de l'éther au bain-marie, on obtient une masse sirupeuse qu'on distille dans le vide et qu'on fait cristalliser.

Le pipéronal, qui est plus connu industriellement sous le nom d'*héliotropine,* bout à 263° à la pression normale. Dans le vide, sous 15mm de pression, il distille à 140°.

Il cristallise en beaux prismes incolores, fusibles à 37°. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et l'alcool.

J'indique ici, en grammes par litre, les solubilités de l'héliotropine à différentes températures dans l'eau et dans l'alcool :

Températures.	Eau.	Alcool. 15°.	30°.	60°.	95°.
0°	1	2	4	50	150
10	2	3	8	100	500
20	3,5	4	11,2	142	1000
30	4	4,5	13,9	250	2000
40	4,7	5	17,3	333	3000
50	5,2	7	20,0	666	4000
78	6,6	25	50,0	1100	5500

L'analyse du pipéronal a donné les résultats suivants :

	gr
Matière employée	0,2570
CO^2	0,6001
H^2	0,0953

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^6O^3$.
C	63,67	64,00
H	4,12	4,00
O	32,21	32,00

ALDÉHYDE ANISIQUE. — On est resté longtemps sans connaître la véritable formule de l'anéthol ; on attribuait tout d'abord au groupement propénylique C^3H^5 la formule

$$— CH^2 — CH = CH^2.$$

M. Grimaux ayant remarqué que, sous l'influence de la potasse, l'anéthol ne se transforme pas en isoanéthol, en conclut que la chaîne latérale C^3H^5 y existe sous la forme :

$$— CH = CH — CH^3.$$

Il fut assez heureux pour découvrir dans l'essence d'estragon un carbure qu'il appela l'*estragol* et qui est à l'anéthol ce que le safrol est à l'isosafrol :

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH^2-CH=CH^2\\ \diagdown OCH^3\end{matrix}.$$

Traité par la potasse, l'estragol se transforme, en effet, en anéthol. Oxydé par l'ozone, ce dernier fournit de l'aldéhyde anisique :

$$\begin{array}{c}CH^3\\ |\\ CH\\ \|\\ CH\\ |\\ C\\ HC\diagup\ \diagdown CH\\ HC\diagdown\ \diagup CH\\ C\\ |\\ OCH^3\end{array} + 2O^3 = 2O^2 + CH^3-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + \begin{array}{c}O\quad H\\ \diagdown\diagup\\ C\\ |\\ C\\ HC\diagup\ \diagdown CH\\ HC\diagdown\ \diagup CH\\ C\\ |\\ OCH^3\end{array}.$$

Le traitement par l'ozone et l'extraction de l'aldéhyde se font exactement de la même manière que pour le pipéronal.

La combinaison bisulfitique d'aldéhyde anisique se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche douée d'une odeur très agréable qui rappelle celle de l'aubépine :

$$\begin{array}{c}C\begin{matrix}\diagup H\\ -SO^3Na\\ \diagdown OH\end{matrix}\\ |\\ C\\ HC\diagup\ \diagdown CH\\ HC\diagdown\ \diagup CH\\ C\\ |\\ OCH^3\end{array}$$

L'aldéhyde anisique est un liquide jaunâtre bouillant à 248° sous la pression normale et à 132° sous 20^{mm}. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Son analyse a donné les résultats suivants :

	gr
Matière employée..............	0,3581
CO^2..........................	0,9240
H^2O..........................	0,1962

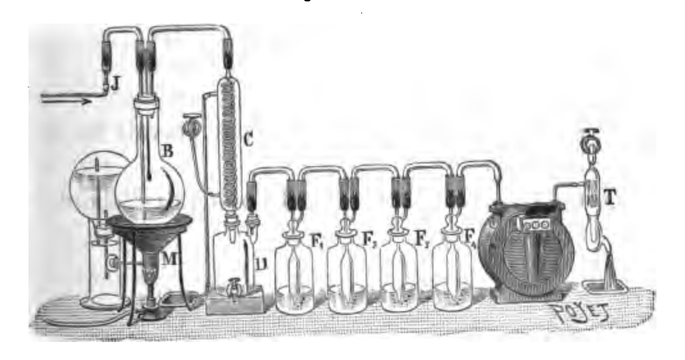
Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^8O^2$.
C..................	70,32	70,59
H..................	6,08	5,88
O..................	23,60	23,52

Action de l'ozone sur les alcools.

L'étude de l'action de l'ozone sur les alcools a été faite en employant de l'air ozoné fourni par un de mes appareils à distribution latérale.


Fig. 16.



Je représente ici (*fig.* 16) le dispositif expérimental adopté. L'air desséché et purifié par son passage dans des

tubes à acide sulfurique et à potasse est aspiré au moyen d'une trompe T dans l'ozoneur. Il est amené au ballon B qui contient le liquide que l'on veut oxyder par l'intermédiaire d'un joint à mercure J. Le bain-marie M permet de chauffer le ballon.

Les vapeurs qui se dégagent dans les oxydations à chaud sont condensées dans le serpentin réfrigérant C, et recueillies dans un flacon à trois tubulures D muni d'un robinet. Les parties non condensées traversent une série de flacons laveurs F_1, F_2, F_3, F_4 contenant de l'eau distillée. Un compteur H complète l'appareil.

J'ai opéré sur l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, le glycol et la glycérine.

Mes expériences ont été faites à chaud et à froid. Chaque essai a eu lieu en oxydant une solution de 50^{gr} d'alcool dans 1000^{gr} d'eau. Les flacons barboteurs contenaient chacun 250^{gr} d'eau distillée.

Action de l'ozone sur l'alcool méthylique. — L'oxydation a été faite dans les conditions suivantes :

	A 15°.	A 50°.
Durée	28^h	28^h
Débit par heure ..	370^{lit}	370^{lit}
Ozone produit	42^{gr},56	44^{gr}
Coloration	nulle	nulle

Réactions probables. — On pouvait prévoir les réactions suivantes :

L'ozone réagissant sur l'alcool donnerait d'abord l'aldéhyde formique

$$CH^3OH + O^3 = H\,COH + H^2O + O^2.$$

Oxydée à son tour, cette dernière se transformerait en acide formique :

$$HCOH + O^3 = H.CO\ OH + O^2.$$

Analyse. — Les résultats donnés par les analyses du contenu du ballon B et des eaux de lavage des flacons barboteurs ont confirmé ces prévisions.

A froid, on constate que le contenu du ballon B et les eaux de lavage dégagent une odeur d'aldéhyde très caractéristique. Quelques centimètres cubes de liquide réduisent une solution de nitrate d'argent ammoniacal. J'ai essayé de doser au moyen du bisulfite de sodium la quantité d'aldéhyde formée. A cet effet j'ai réuni les contenus du ballon et des flacons barboteurs et j'ai amené leur volume à 2100^{cc}. 1000^{cc} ont été traités par un égal volume d'éther et ce dernier a été agité pendant une heure avec 20^{gr} de bisulfite de sodium à 40° B. Le bisulfite ne se prend pas en masse et, en le décomposant à 50° par l'acide sulfurique dilué, on ne peut constater que des traces d'aldéhydes.

Sur 1000 autres centimètres cubes, j'ai dosé l'acide formique au moyen d'une solution de soude au $\frac{1}{10}$ normale dont 1^{cc} correspond à $0^{gr},0046$ d'acide formique. 27^{cc} de cette solution ont suffi pour rendre la liqueur alcaline, ce que j'ai constaté au moyen d'une goutte de phénolphtaléine.

Les 1000^{cc} contenaient donc

$$0,0046 \times 27 = 0^{gr},1242$$

d'acide formique. Il s'en est formé en tout

$$0,1242 \times 2,1 = 0^{gr},26082.$$

A chaud l'oxydation est plus énergique. Il se forme de l'aldéhyde, mais la quantité d'acide produit est beaucoup plus notable. Comme dans le cas précédent, j'ai amené à 2100^{cc} le contenu du ballon et des flacons barboteurs.

1000^{cc} épuisés à l'éther et traités par le bisulfite de sodium ne donnent pas de combinaison solide. On perçoit cependant l'odeur de l'aldéhyde en décomposant à chaud par l'acide sulfurique dilué la solution de bisulfite.

La présence de l'aldéhyde peut du reste se caractériser aisément à l'aide du nitrate d'argent ammoniacal. L'acide formique a été dosé en neutralisant 1000^{cc} au moyen d'une solution de soude au $\frac{1}{10}$ normale. Il a fallu employer 85^{cc} de la solution, ce qui correspond à

$$0,0046 \times 85 = 0^{gr},3910$$

d'acide formique. Il s'est donc formé en tout

$$0,3910 \times 2,1 = 0^{gr},8211$$

d'acide formique.

Action de l'ozone sur l'alcool éthylique. — Les opérations étaient faites dans les conditions suivantes :

	A 15°.	A 50°.
Durée	24^h	24^h
Débit par heure	360^{lit}	370^{lit}
Ozone produit	36^{gr}	$37^{gr},2$
Coloration	nulle	nulle

Réactions probables. — Comme dans le cas précédent on pouvait prévoir la formation d'aldéhyde et d'acide :

$$CH^3CH^2OH + O^3 = CH^3CHO + H^2O + O^2,$$
$$CH^3CHO + O^3 = CH^3CO.OH + O^2.$$

Analyse. — A chaud comme à froid l'analyse du contenu du ballon et des eaux de lavages indique la formation d'aldéhydes et d'acides.

Comme dans le cas précédent j'ai amené à 2100^{cc} le volume total des liquides mis en œuvre dans l'oxydation à froid.

1000^{cc} ont été épuisés à l'éther et traités par le bisulfite pour essayer d'isoler l'aldéhyde; étant donnée la très faible quantité qui s'en forme, je n'ai pu y arriver.

Sur 1000 autres centimètres cubes, j'ai dosé l'acide acétique au moyen d'une solution de soude au $\frac{1}{10}$ normale,

dont 1^{cc} correspond à 0^{gr},006 d'acide. Il a fallu employer 34^{cc} de cette solution pour neutraliser complètement la liqueur, ce qui correspond à

$$0,006 \times 34 = 0^{gr},204$$

d'acide acétique.

L'acide acétique total a donc un poids de

$$0,204 \times 2,1 = 0^{gr},4284.$$

Un essai d'extraction de l'aldéhyde formée dans l'oxydation à chaud et fait exactement dans les mêmes conditions que pour l'opération à froid a donné les mêmes résultats.

Quant à l'acide il se forme en plus grande quantité. Dosé au moyen de la solution de soude, sur 1 000^{cc} des eaux de lavage et du contenu du ballon B réunis, il a été trouvé égal à

$$0,06 \times 115 = 0^{gr},690.$$

Il s'est donc formé en tout pendant la réaction

$$0,690 \times 2,1 = 1^{gr},449$$

d'acide acétique.

Action de l'ozone sur le glycol. — J'ai préparé moi-même le glycol qui m'a servi à mes expériences et j'indiquerai incidemment un tour de main qui permet d'obtenir d'excellents rendements. Il consiste à saponifier par l'hydrate de baryum :

$$Ba(OH)^2 + 8H^2O,$$

fondu dans son eau de cristallisation, le mélange de monoacétine et de diacétine du glycol, qu'on obtient en traitant par l'acétate de potasse une solution alcoolique de bromure d'éthylène.

Voici les caractéristiques des oxydations qui ont été faites :

	A 15°.	A 50°.
Durée	25^h	26^h
Débit par heure ..	370^{lit}	370^{lit}
Ozone produit ...	$30^{gr},25$	$39^{gr},78$
Coloration	nulle	nulle

Réactions probables. — Avec le glycol, qui possède deux fonctions alcooliques, le nombre des réactions que l'on peut envisager comme probables est plus considérable :

$$\begin{matrix} CH^2\text{-}OH \\ | \\ CH^2\text{-}OH \end{matrix} + O^3 = \begin{matrix} CHO \\ | \\ CH^2\text{-}OH \end{matrix} + H^2O + O^2,$$

$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ CH^2\text{-}OH \end{matrix} + O^3 = \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix} + H^2O + O^2,$$

$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix} + O^3 = \begin{matrix} CO\text{-}OH \\ | \\ CHO \end{matrix} + O^2,$$

$$\begin{matrix} CO\text{-}OH \\ | \\ CHO \end{matrix} + O^3 = \begin{matrix} CO\text{-}OH \\ \\ CO\text{-}OH \end{matrix} + O^2.$$

Analyse. — Comme dans les opérations précédentes, j'ai amené à 2100^{cc} les contenus du ballon B et des flacons barboteurs, respectivement dans l'oxydation à chaud et dans l'oxydation à froid.

A froid le nitrate d'argent ammoniacal indique la formation de composés à fonctions aldéhydiques. En épuisant à l'éther 1000^{cc} des liquides provenant de l'oxydation et en traitant par le bisulfite de sodium, je n'ai pu obtenir de combinaison définie.

L'acidité totale a été dosée sur 1000 autres centimètres cubes au moyen de la solution de soude au $\frac{1}{10}$ normale dont 1^{cc} correspond à $0^{gr},0045$ d'acide oxalique. Il a fallu employer pour neutraliser la liqueur 38^{cc} de solution so-

dique, ce qui correspond à un poids d'acide de

$$0,0045 \times 38 = 0^{gr},171.$$

Le poids de l'acide total est donc de :

$$0^{gr},171 \times 2,1 = 0^{gr}3591.$$

Ce poids est calculé comme s'il s'était formé de l'acide oxalique seul; mais dans les conditions où il a pris naissance, il est certainement accompagné d'acide glyoxylique. L'acidité totale représentée par les chiffres ci-dessus figure donc en réalité un minimum.

1000^{cc} du liquide provenant de l'opération à chaud ont été épuisés par un égal volume d'éther; 500^{cc} de la solution éthérique ont été traités par le bisulfite de sodium. Le résultat est le même qu'à froid. Aux 500^{cc} restants, j'ai ajouté quelques gouttes de phénylhydrazine. Il se forme un précipité cristallin dont le point de fusion (169°) correspond exactement à celui de l'hydrazone du glyoxal :

$$\begin{array}{l} CH = Az^2H - C^6H^5 \\ | \\ CH = Az^2H - C^6H^5 \end{array}.$$

L'acidité dosée au moyen d'une solution au $\frac{1}{10}$ normale de soude sur 1000^{cc} a fourni un poids d'acide de

$$0^{gr},0045 \times 97 = 0^{gr},4365,$$

ce qui correspond à un poids total d'acide de

$$0^{gr},4365 \times 2,1 = 0^{gr},91665.$$

Je dois faire au sujet de la manière dont ce résultat doit être interprété les mêmes observations que pour le dosage de l'acide dans l'oxydation à froid.

Action de l'ozone sur la glycérine. — Les oxydations ont été faites dans les conditions suivantes :

	A 15°.	A 50°.
Durée............	26^{h}	26^{h}
Débit par heure...	375^{lit}	370^{lit}
Ozone produit....	40^{gr},30	39^{gr},00
Coloration........	nulle	nulle

Réactions probables. — La glycérine étant deux fois alcool primaire et une fois alcool secondaire, le nombre des réactions que l'on peut considérer comme probables est encore plus considérable qu'avec le glycol; je ne citerai que les principales :

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + O^3 = \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + H^2O + O^2,$$

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + O^3 = \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + O^2,$$

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \end{array} + 3O^3 = \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH. \end{array} + 2H^2O + 3O^2.$$

Analyse. — A chaud comme à froid les liquides contenus dans le ballon B et les flacons barboteurs donnent une réaction acide et réduisent le nitrate d'argent ammoniacal.

Comme pour les alcools précédents les liqueurs provenant de chaque oxydation ont été réunies et leurs volumes respectivement amenés à 2100^{cc}.

En essayant d'extraire à l'éther les corps à fonctions aldéhydiques pour les combiner au bisulfite, je n'ai pu isoler d'aldéhyde.

A froid l'acidité totale, dosée sur 1000^{cc} du produit d'oxydation au moyen d'une solution au $\frac{1}{10}$ normale de

soude dont 1^{cc} correspond à 0^{gr},0059 d'acide mésoxalique, a indiqué la présence de :

$$0^{gr},0059 \times 31 = 0^{gr},1829$$

d'acide, ce qui correspond à un poids total d'acide de :

$$0^{gr},1829 \times 2,1 = 0^{gr},38409$$

A chaud la quantité d'acide formée est plus considérable. Dosée sur 1000^{cc}, elle a été trouvée égale à :

$$0,0059 \times 88 = 0^{gr},5192$$

ce qui correspond à un poids total d'acide de :

$$0^{gr},5192 \times 2,1 = 1^{gr},09032.$$

La fin de la réaction est assez difficile à saisir. Les corps à fonctions acides dérivés de la glycérine paraissent se combiner assez difficilement à la soude, surtout lorsqu'elle est en solution étendue.

En résumé, l'ozone réagit faiblement sur les alcools primaires et secondaires de la série grasse. Il se forme cependant sous son influence, mais en quantité minime, les aldéhydes et les acides correspondant aux corps oxydés.

Action de l'ozone sur le phénol et les diphénols.

L'oxydation de ces corps a été faite en utilisant le dispositif expérimental utilisé pour les alcools.

J'ai fait pour chaque phénol une oxydation à froid et une oxydation à chaud. Dans chaque expérience, le ballon B contenait une solution de 50^{gr} de phénol dans 1500^{gr} d'eau. Les flacons F_1, F_2, F_3, F_4 contenaient chacun 250^{gr} d'eau.

PHÉNOL. — Il a été oxydé dans les conditions suivantes :

	A 16°.	A 50°.
Durée..................	25 heures	25 heures
Débit par heure.........	360^{lit}	365^{lit}
Ozone produit..........	37^{gr},5	38^{gr}
Coloration..............	brune	brune

Réactions probables. — Les oxydants agissent en général énergiquement sur le phénol; le contact de l'air seul le colore en rouge. L'eau oxygénée fournit de la quinone, de la pyrocatéchine et du pyrogallol. L'acide chromique le convertit en quinone et en phénoquinone. Tout portait à croire que l'ozone réagirait dans le sens de ces oxydants :

$$C^6H^5OH + 2O^3 = H^2O + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\\ |\\ O\end{matrix}\right. + 2O^2.$$

$$3C^6H^5OH + 3O^3 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O-OC^6H^5\\ \\ O-OC^6H^5\end{matrix}\right. + 2H^2O + 3O^2.$$

Analyse. — Il n'en est rien et l'ozone, à l'état dans lequel je l'ai employé, brûle simplement le phénol en donnant des résines sans fournir aucun des produits d'oxydation signalés ci-dessus.

En traitant par la soude le contenu du ballon provenant soit de l'oxydation à froid, soit de l'oxydation à chaud et en épuisant par l'éther la solution de phénate de soude, on n'obtient par évaporation de l'éther aucun résidu fixe.

En décomposant par un acide la solution de phénate de soude, on peut régénérer la presque totalité du phénol mis en œuvre. J'ai retrouvé ainsi 44^{gr} de phénol sur les 50^{gr} soumis à l'oxydation.

Diphénols. — Je résume dans le Tableau ci-après les principales données relatives aux essais d'oxydation, faits à froid et à chaud, de la pyrocatéchine, de la résorcine et de l'hydroquinone :

A 15°.

	$C^6H^4\langle{}^{OH_1}_{OH_2}$.	$C^6H^4\langle{}^{OH_1}_{OH_3}$.	$C^6H^4\langle{}^{OH_1}_{OH_4}$.
Durée...........	23 heures	25 heures	25 heures
Débit par heure .	370^{lit}	370^{lit}	360^{lit}
Ozone produit...	$35^{gr},19$	$38^{gr},25$	$37^{gr},5$
Coloration	brune	brune	brune

A 50°.

	$C^6H^4\langle{}^{OH_1}_{OH_2}$.	$C^6H^4\langle{}^{OH_1}_{OH_3}$.	$C^6H^4\langle{}^{OH_1}_{OH_4}$.
Durée...........	23 heures	25 heures	24 heures
Débit par heure .	365^{lit}	370^{lit}	370^{lit}
Ozone produit...	$34^{gr},50$	$38^{gr},25$	$36^{gr},72$
Coloration	brune	brune	brune

Réactions probables. — Ce que j'ai dit à propos du phénol s'applique également aux diphénols. On pouvait croire que l'hydroquinone, tout au moins, aurait donné de la quinone qui aurait pu fournir à son tour de la phénoquinone et de la quinhydrone :

$$(1)\qquad C^6H^4(OH)^2 + O^3 = C^6H^4\langle{}^{O}_{O}| + H^2O + O^2,$$

$$(2)\qquad C^6H^4\langle{}^{O}_{O}| + 2C^6H^4(OH)^2 = C^6H^4\langle{}^{O-OC^6H^5}_{O-OC^6H^5},$$

$$(3)\qquad \left\{\begin{array}{l} C^6H^4\langle{}^{O}_{O}| + 2C^6H^4(OH)^2 + O^3 \\ = C^6H^4\langle{}^{O-O-C^6H^4.OH}_{O-O-C^6H^4.OH} + H^2O + O^2. \end{array}\right.$$

Analyse. — L'analyse des produits de l'action de l'ozone sur les diphénols a montré que, dans les conditions où je me suis placé, ils ne sont pas sensiblement attaqués.

L'hydroquinone, traitée par la soude et épuisée à l'éther, ne fournit pas de trace de quinone; on obtient seulement quelques grammes de résine. En décomposant le sel de soude de l'hydroquinone par un acide, on peut la régénérer presque entièrement; j'ai pu en retrouver $42^{gr},5$.

La résorcine se comporte comme l'hydroquinone; elle fournit une masse résineuse insoluble dans l'eau et dans les dissolvants organiques. Mais elle paraît attaquée plus profondément que l'hydroquinone. Je n'ai pu en retrouver que 39^{gr} dans les résidus de l'oxydation.

La pyrocatéchine fournit une masse résineuse insoluble dans l'eau froide, mais dont une partie, 1^{gr} environ, peut se dissoudre dans l'eau tiède. Ce corps, qui présente tous les caractères de la purpurogalline, paraît être le résultat de la transformation de la pyrocatéchine en pyrogallol et de l'oxydation subséquente de ce dernier par l'ozone :

$$\begin{array}{c} C.OH \\ HC \diagup\!\!\diagdown C.OH \\ \big| \quad \big\| \\ HC \diagdown\!\!\diagup CH \\ CH \end{array} + O^3 = \begin{array}{c} C.OH \\ HC \diagup\!\!\diagdown C.OH \\ \big| \quad \big\| \\ HC \diagdown\!\!\diagup CH \\ C.OH, \end{array} + O^2$$

$$\begin{array}{c} C.OH \\ HC \diagup\!\!\diagdown C.OH \\ \big| \quad \big\| \\ HC \diagdown\!\!\diagup CH \\ C.OH \end{array} + 2O^3 = \begin{array}{l} \quad C.OH \\ HC \diagup\!\!\diagdown C-O-O-C^6H^3(OH)^2 \\ \big| \quad \big\| \\ HC \diagdown\!\!\diagup CH \\ \quad C-O-O-C^6H^3(OH)^2. \end{array}$$

Le corps que j'ai obtenu est, comme la purpurogalline, peu soluble dans l'alcool, le chloroforme et le benzène. Son point de fusion est voisin de 220°. Je n'ai pas eu à ma disposition une quantité de matière assez considérable pour l'isoler à l'état de pureté.

Action de l'ozone sur la phénylamine.

La phénylamine étant insoluble dans l'eau, j'ai opéré en solution benzénique, après avoir toutefois vérifié que, en

présence d'un corps plus oxydable que lui, le benzène n'est pas attaqué.

J'ai employé le dispositif expérimental que j'ai précédemment utilisé pour l'oxydation des alcools et des phénols. Les flacons barboteurs F_1, F_2, F_3, F_4 contenaient chacun 250^{gr} d'eau distillée.

Deux oxydations, l'une à chaud, l'autre à froid, ont été faites en dissolvant 50^{gr} de phénylamine dans 1500^{gr} de benzène.

Voici les données relatives à ces deux expériences :

	A 15°.	A 50°.
Durée..........	24^h	24^h
Débit par heure.	370^{lit}	365^{lit}
Ozone produit..	$36^{gr},72$	36^{gr}
Coloration.....	Brun rougeâtre.	Brun rougeâtre.

Réactions probables. — Les principaux produits d'oxydation de l'aniline sont : l'hydroquinone, l'azobenzène, l'azoxybenzène et le phénol.

L'hydroquinone se forme lorsqu'on oxyde l'aniline au moyen du bichromate de potassium :

$$2C^6H^5AzH^2 + O^5 = 2C^6H^5(OH)^2 + Az^2 + H^2O.$$

L'azobenzène et l'azoxybenzène prennent naissance lorsqu'on traite l'aniline par le peroxyde de plomb ou le permanganate de potassium :

$$2C^6H^5 - AzH^2 + O^2 = C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5 + 2H^2O,$$

$$2C^6H^5 - AzH^2 + O^3 = C^6H^5 - \underbrace{Az - Az}_{O} - C^6H^5.$$

La facilité avec laquelle l'hydroquinone se convertit en quinone pouvait faire prévoir la formation de ce dernier corps ; mais comme j'ai démontré plus haut que l'ozone n'est pas susceptible de transformer, dans les conditions dans lesquelles je me suis placé, l'hydroquinone en qui-

none, dans le cas où il se produirait de la quinone dans l'oxydation de l'aniline, ce qui arrive effectivement, on doit admettre que c'est par une réaction directe, dont l'hydroquinone ne constitue pas le terme intermédiaire.

Analyse. — Dans les opérations faites à chaud et à froid, les eaux de lavage sont colorées en jaune et dégagent une odeur assez prononcée de quinone. Les solutions benzéniques, dans les deux cas, ont été traitées de la manière suivante : après évaporation du benzène, le résidu est traité par l'acide sulfurique, qui transforme l'aniline en sulfate d'aniline :

$$(C^6H^5-AzH^2)^2SO^4H^2.$$

La masse obtenue est dissoute dans l'eau et entraînée à la vapeur. Le produit de la distillation est un liquide jaunâtre ayant une odeur de quinone très prononcée. Épuisé à l'éther, ce liquide fournit de la quinone. J'ai obtenu dans l'oxydation à froid $1^{gr},5$ et dans l'oxydation à chaud 2^{gr} environ de quinone brute. On la purifie par sublimation. On obtient des aiguilles jaunes fondant à 115°-116°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Leur analyse a donné les résultats suivants

	gr
Matière employée	0,2122
CO^2	0,5146
H^2O	0,0779

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4O^2$.
C	66,14	66,66
H	4,08	3,70
O	29,78	29,62

La réaction, qui donne naissance à la quinone, peut s'exprimer par l'équation suivante :

```
     C — AzH²              C
    /  \\                /|\\
HC//     \CH          HC/ | \CH
2  ||     |   + 5O³ = 2 ||  O  |   + Az² + 3H²O + 5O².
   ||     |            ||  |  |
HC\\     /CH          HC\ O  /CH
    \  //                \|//
     CH                   C
```

Si l'on épuise à l'éther le résidu de l'entraînement à la vapeur d'eau on obtient, par évaporation de ce dernier, qui ne dissout pas le sulfate d'aniline, des gouttelettes huileuses, d'une couleur rouge caractéristique, qui se prennent en une masse cristalline.

Ces gouttelettes ne sont autre chose que de l'azobenzène :

```
     C.AzH²             C — Az = Az — C
HC//   \\CH        HC//   \\CH    HC//   \\CH
2 ||     |  + 2O³ =  ||     |       ||     |   + 2H²O + 2O².
HC\\   //CH        HC\\   //CH    HC\\   //CH
     CH                 CH              CH
```

En les purifiant par une série de cristallisations dans l'alcool, on obtient de petits cristaux rouges fondant à 66°-67°.

Leur analyse a donné les résultats suivants :

Combustion.

	gr
Matière employée	0,3270
CO^2	0,9435
H^2O	0,1700

Dosage d'azote.

Matière employée	0gr,463
Az	57cc,7
Pression	768mm
Température	10°

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{10}Az^2$.
C	78,68	79,13
H	5,77	5,49
Az	15,10	15,38

L'aniline traitée, en solution benzénique, par l'air ozoné, fournit donc de la quinone et de l'azobenzène.

Action de l'ozone sur la paratoluidine.

J'ai fait comme pour l'aniline deux oxydations, l'une à chaud, l'autre à froid. Chacune d'elles a eu lieu en solution benzénique. J'ai opéré sur 50^{gr} de paratoluidine et 1500^{gr} de benzène, dans les conditions suivantes :

	A 15°.	A 50°.
Durée	25^h	24^h
Débit par heure.	370^{lit}	365^{lit}
Ozone produit	$38^{gr},25$	36^{gr}
Coloration	Brun noir.	Brun noir.

Réactions probables. — Étant donnés les résultats de l'action de l'ozone sur la phénylamine, on pouvait prévoir la formation d'une toluquinone :

$$2C^6H^4\begin{cases}CH^3\\AzH^2\end{cases} + 7O^3 = 2C^6H^3\begin{cases}CH^3\\O\\|\\O\end{cases} + Az^2 + 3H^2O + 7O^2,$$

et la formation de parazotoluène :

$$\begin{array}{c}C-CH^3\\HC\diagup\diagdown CH\\HC\diagdown\diagup CH\\C-AzH^2\end{array} + 2O^3 = 2O^2 + 2H^2O + \begin{array}{cc}C\text{-}CH^3 & C\text{-}CH^3\\HC\diagup\diagdown CH & HC\diagup\diagdown CH\\HC\diagdown\diagup CH & HC\diagdown\diagup CH\\C-Az & =Az-C\end{array}.$$

Analyse. — Ces prévisions se sont réalisées, du moins en partie.

A chaud et à froid on obtient pour les eaux de lavage la même coloration jaune foncé.

Les solutions contenues dans le ballon à oxydation sont traitées, après évaporation du benzène, par l'acide sulfurique qui transforme en sulfate la paratoluidine non attaquée :

$$\left(C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown AzH^2\end{matrix}\right)^2 SO^4H^2.$$

On ajoute de l'eau au sulfate de paratoluidine et l'on entraîne à la vapeur pour essayer d'isoler la toluquinone. Les eaux provenant de la distillation sont soigneusement épuisées à l'éther, mais ce dernier étant évaporé ne laisse aucun résidu. Il ne se forme donc pas de toluquinone en quantité appréciable.

Le contenu du ballon est à son tour épuisé par l'éther qui ne dissout pas le sulfate de paratoluidine. L'éther se colore fortement et il laisse, par son évaporation, une matière brune cristalline. On la reprend par l'alcool et, après plusieurs cristallisations, on obtient un corps qui se présente sous forme de paillettes micacées rouges, fusibles à 137°. Ce corps contient de l'azote. Fondu avec un fragment de sodium, il fournit, en effet, du cyanure que l'on caractérise aisément. Ce n'est autre chose que du parazotoluène.

Son analyse a donné les résultats suivants :

Combustion.

Matière employée	gr 0,2683
CO^2	0,7865
H^2O	0,1710

Dosage d'azote.

Matière employée	0gr,150
Azote	16cc,1
Pression	770mm
Température	10°

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{14}Az^{2}$.
C.................	79,95	80,00
H.................	7,08	6,66
Az................	13,17	13,33

Le parazotoluène s'obtient ordinairement par la réduction du paranitrotoluène au moyen de l'amalgame de sodium. Cette formation directe, sous l'influence de l'ozone, offre donc un intérêt tout particulier. Elle permet d'étendre aux dérivés substitués de la phénylamine les conclusions que j'avais tirées de l'étude de l'action de l'ozone sur ce corps.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES SELS MÉTALLIQUES HALOGÉNÉS;

PAR M. V. THOMAS.

INTRODUCTION.

Une Note de M. Besson, parue au *Bulletin de la Société chimique* en 1889, mentionne l'action de l'oxyde nitrique et du peroxyde d'azote sur certains chlorures métalliques.

Cette action ne donne pas naissance à des produits d'oxydation : les gaz sont absorbés en même temps que les chlorures se transforment en matières hygrométriques que l'humidité et l'eau décomposent avec dégagement gazeux.

Peu de temps après, MM. Sabatier et Senderens montraient que certains métaux récemment réduits étaient susceptibles d'absorber aussi le peroxyde d'azote et que les composés ainsi obtenus se dédoublaient complètement au contact de l'eau.

Le but que je m'étais proposé dans mes recherches était de reprendre avec le plus de soin possible les expériences relatives à l'absorption de l'oxyde nitrique et du peroxyde d'azote par les sels halogénés et de déterminer la vraie nature des composés ainsi obtenus.

Cette absorption des oxydes d'azote m'a conduit tout naturellement à reprendre, à un point de vue différent de celui où l'on s'était placé jusqu'ici, l'étude de l'absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux, en particulier par les sels halogénés.

Si du reste, dans le cours de ce travail, je me suis permis quelque digression, c'est en raison de la pensée qui m'a toujours conduit : à savoir qu'un résultat nouveau ne

doit pas rester en contradiction avec des faits précédemment acquis.

Dans des Chapitres successifs j'étudierai l'action des oxydes d'azote sur les sels du bismuth, les sels de l'étain et les sels du fer. Je ferai suivre l'exposé de mes expériences de quelques réactions appartenant à des métaux différents, réactions qui pour la plupart demandent encore de longues heures d'études que je pense leur consacrer dans la suite.

Les difficultés que j'ai rencontrées dans ce travail, m'auraient arrêté plus longtemps si je n'avais trouvé, dans les laboratoires de la Faculté, les conseils les plus autorisés et une constante bienveillance auprès des maîtres qui m'ont fait l'honneur de m'admettre au nombre de leurs élèves. Au laboratoire de recherches de l'École des Hautes Études, M. le professeur Troost, Membre de l'Institut, et M. le professeur Riban m'ont initié aux recherches expérimentales et m'ont secondé dans la première et la plus grande partie de mes expériences; au laboratoire de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences, M. le professeur Friedel, Membre de l'Institut, m'a permis, par ses conseils et la liberté qu'il m'a donnée, d'achever rapidement ce travail; je tiens à leur exprimer à tous mes sentiments de bien vive reconnaissance.

Je suis heureux de pouvoir témoigner ici à M. le Dr Chabrié, Chef des Travaux au laboratoire de Chimie appliquée, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me porter, mes sentiments d'affection et de sincère gratitude.

CHAPITRE I.

SUR LES COMBINAISONS HALOGÉNÉES DU BISMUTH.

Aux deux oxydes de bismuth BiO et Bi^2O^3 correspondent deux séries de combinaisons avec les halogènes. Les

composés du type BiR^2 sont très mal connus; le chlorure seul a été l'objet d'une étude assez complète. Quant aux bromure et iodure, on admet qu'ils se forment lorsque dans les tribromure et triiodure de bismuth on dissout une certaine quantité de bismuth métallique; mais les nombres fournis par l'analyse des produits qu'on obtient ainsi sont loin de fournir une formule du type BiR^2, et l'iodure en particulier donne des nombres correspondant presque exactement à la formule Bi^2R^3.

Les sels en BiR^3 ont été au contraire beaucoup plus étudiés; toutefois, l'action de certains corps tels que l'eau, l'air et d'une façon générale les oxydants, semblait être assez complexe et conduire à des formules parfois très simples, mais parfois aussi très compliquées.

J'ai donc repris les travaux des différents auteurs et les ai complétés en étudiant parallèlement l'action de l'air et du peroxyde d'azote.

SÉRIE BiR^2.

BICHLORURE.

Le seul corps dont je me suis occupé est le bichlorure.

Le bichlorure a été successivement étudié par Schneider (1), Weber (2) et Dehérain (3).

Préparation. — Il a été obtenu par l'action ménagée du chlore sur le bismuth. Cette réaction se fait très facilement avec l'appareil qui sert à la préparation du trichlorure. Il suffit de chauffer le métal à son point de fusion et de faire arriver le chlore, non plus à la surface du bismuth, mais à une distance d'autant plus grande que le

(1) *Untersuchungen über das Wismuth.* (*Ann. de Pog.*, t. XCVI, p. 596.)

(2) *Bemerkungen über die Verbindungen des Wismuths mit* ClBr *und* Io (*Ibid*, t. CVII, p. 130).

(3) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 724.

dégagement gazeux est plus abondant. Dans ce cas, il est vrai, il est toujours mélangé à du trichlorure formé en petite quantité, mais à la fin de l'opération, si l'on a le soin de laisser refroidir la cornue où il s'est formé, avant de la briser, on le trouve parfaitement rassemblé en un culot très lourd qu'on peut séparer aisément. Ce culot est une masse noire à cassure cristalline et qui ne fond pas à 300°.

Action de l'eau.

Historique. — D'après Schneider (*loc. cit.*) l'eau donnerait naissance à un *chlorure basique,* c'est-à-dire à un oxychlorure, et les acides le décomposeraient en bismuth métallique, qui se déposerait sous la forme d'une poudre noire, et en trichlorure qui resterait en solution.

Weber (*loc. cit.*) mentionne également l'action de l'eau, comme donnant naissance à un oxysel, mais ne dit rien de l'action des acides.

Expérience. — Le bichlorure de bismuth était réduit en poudre très fine dans le mortier d'agate et mis au contact d'une grande quantité d'eau. Celle-ci devenait immédiatement acide et le chlorure noir se recouvrait d'une couche blanchâtre d'oxysel. L'eau était renouvelée aussi longtemps qu'elle donnait avec le tournesol une réaction acide. Après de nombreux lavages, on obtenait ainsi une poudre grise formée d'un mélange de bismuth métallique et d'oxychlorure.

En effet :

1° L'acide azotique étendu l'attaque très vivement à froid, en dégageant des bulles gazeuses. Le résidu est une poudre blanche cristalline correspondant à la formule $BiOCl$, insoluble dans l'acide étendu.

2° L'acide chlorhydrique dissout très facilement une quantité notable de la poudre primitive. Il reste un résidu noir qui est constitué par du bismuth métallique.

La réaction de l'eau sur le trichlorure peut donc s'écrire

$$3\,BiCl^2 + n\,H^2O = Bi + 2\,BiOCl + 4\,HCl + (n-2)\,H^2O.$$

Action de l'air.

Historique. — Schneider et Weber, qui s'étaient attachés à prouver le facile dédoublement du chlorure de bismuth d'après la réaction

$$3\,BiCl^2 = 2\,BiCl^3 + Bi,$$

montrèrent également que le bichlorure, chauffé au contact de l'air, donnait naissance à du trichlorure et à du bismuth.

Dehérain (*loc. cit.*) montra ensuite qu'on obtenait toujours, en opérant au contact de l'air, un résidu blanc contenant à la fois du chlore et de l'oxygène. Il attribua à cet oxychlorure la formule $Bi^4Cl^2O^3$ et considéra ce nouvel oxychorure comme dérivant de quatre molécules $BiCl^2$ par substitution de trois atomes bivalents d'oxygène à six atomes de chlore monovalents. Malheureusement je n'ai pu trouver, dans le Mémoire original de M. Dehérain, les résultats d'analyse.

Expérience. — J'ai placé le bichlorure entre deux verres de montre. J'opérais sur des quantités variant de $0^{gr},5$ et 3^{gr}. Le bichlorure était chauffé aux environs de son point de fusion jusqu'à ce que le résidu ne rougît plus le papier de tournesol humide. Il commençait par fondre en se recouvrant d'une pellicule blanchâtre, puis une partie se volatilisait, et le verre de montre supérieur était recouvert de cristaux très nets de trichlorure de bismuth. Lorsque l'évaporation était terminée, le résidu était une poudre grisâtre offrant les mêmes caractères que la poudre obtenue par l'action de l'eau. Purifiée par un traitement à l'acide azotique, le corps cristallin insoluble dans cet acide correspondait exactement à l'oxychlorure BiOCl.

Il est facile de se rendre compte de l'erreur de M. Dehérain. La réaction principale s'effectuant d'après l'équation de Schneider

$$3 BiCl^2 = 2 BiCl^3 + Bi,$$

le résidu fixe provenait de l'action de l'air sur le bismuth et sur le trichlorure, c'est-à-dire qu'il était constitué par du bismuth métallique, par de l'oxyde de bismuth BiO, et de l'oxychlorure BiOCl, car je démontrerai dans la suite que c'est bien là le produit final de l'action de l'air sur le trichlorure. Le composé analysé par M. Dehérain n'était pas un corps défini, mais un mélange. On peut, en effet, écrire

$$Bi^4 Cl^2 O^3 = 2 BiOCl + BiO + Bi.$$

Action du peroxyde d'azote.

L'action du peroxyde d'azote n'avait pas été étudiée.

Le chlorure de bismuth, en poudre ténue, a été placé dans une nacelle qu'on introduisait dans un tube de verre parcouru par un courant de peroxyde d'azote. Ce gaz provenait de la calcination d'azotate de plomb bien desséché et traversait, en outre, une longue colonne de chlorure de calcium renfermant une petite quantité de chaux vive. La dessiccation s'achevait sur de l'anhydride phosphorique. Dans ces conditions, dès la température ordinaire, le bichlorure de bismuth perd du chlore à froid et se recouvre d'une poussière blanchâtre. La réaction se fait mieux en élevant légèrement la température; elle est terminée, comme précédemment, lorsque le contenu de la nacelle ne communique plus à l'eau de réaction acide. Le corps ainsi obtenu se présente sous la forme de lamelles brillantes mélangées d'une poudre amorphe. On peut obtenir la partie cristallisée à l'état de pureté en traitant par l'acide azotique. Elle correspond exactement à la formule BiOCl,

Analyses. — Les dosages de bismuth ont été faits en pesant le bismuth à l'état d'oxychlorure.

I. Corps obtenu avec l'eau :

Poids de matière	1,293
Bi pesé à l'état de $BiOCl$	1,295

II. Corps obtenu avec l'air :

Poids de matière	0,727
Bi pesé à l'état de $BiOCl$	0,725

III. Corps obtenu avec AzO^2 :

Poids de matière	1,271
Bi pesé à l'état de $BiOCl$	1,276

La théorie voudrait qu'il n'y ait pas eu de variation de poids.

En résumé, l'eau, l'air et le peroxyde d'azote réagissent sur $BiCl^2$ comme ils réagiraient sur ses produits de décomposition, cette décomposition étant exprimée par l'équation

$$3BiCl^2 = 2BiCl^3 + Bi;$$

en particulier, l'oxychlorure qui prend naissance est toujours le même, soit qu'on opère par voie sèche, soit qu'on opère par voie humide.

SÉRIE BiR^3.

J'ai étudié l'action exercée par l'air et le peroxyde d'azote sur les chlorure, bromure et iodure.

ÉTUDE DU TRICHLORURE.

Action de l'air.

L'action de l'air sur le trichlorure de bismuth a été étudiée par Muir (¹). Dans ses longues études sur les sels

(¹) *Bull. Soc. chim. de Londres*, t. I, p. 144, et t. II, p. 12; 1876; t. II, p. 133; 1877.

de bismuth, Muir a montré que le chlorure de bismuth, chauffé à l'air, laissait un résidu contenant à la fois l'oxygène et du chlore. Mais le mode opératoire laissait, je crois, beaucoup à désirer et il ne paraît pas surprenant que ce savant ait attribué à ce corps des formules complexes.

Expériences de Muir. — Le chlorure de bismuth était placé entre deux verres de montre. Puis Muir chauffait à *une douce température pendant environ une heure;* il traitait le corps ainsi obtenu par l'eau pour le séparer du trichlorure non attaqué. Il est bien évident que, dans ces circonstances, le trichlorure non attaqué était décomposé par l'eau et donnait naissance à de l'oxychlorure $BiOCl$. On pouvait, par suite, objecter à Muir qu'il avait affaire à un mélange.

Voici comment j'ai opéré :

Le composé de bismuth, préparé par l'action du chlore sur le bismuth légèrement chauffé, a été recueilli dans un flacon soigneusement desséché. On y faisait le vide pendant un certain temps pour débarrasser le chlorure de bismuth de l'excès de chlore qu'il peut retenir mécaniquement. Un poids déterminé de substance était alors placé dans un verre de montre qu'on chauffait au contact de l'air. La température était maintenue au voisinage de 120° jusqu'à ce que le corps fixe constituant l'oxychlorure ne rougisse plus la teinture bleue de tournesol, lorsqu'on le met en suspension dans l'eau. Lorsqu'il en est ainsi, le résidu non volatil est formé de lamelles très brillantes; elles sont insolubles dans l'eau qui n'exerce sur elle aucune action. Il en résulte nettement que la teinture bleue du tournesol indique, en virant au rouge, si l'oxychlorure est mélangé à des traces de trichlorure non attaqué.

Les propriétés de cet oxychlorure sont celles décrites par Muir. Insoluble dans l'eau qui n'exerce sur lui aucune action; stable à l'air; soluble dans l'acide chlorhydrique

et l'acide azotique concentrés; plus difficilement soluble dans l'acide sulfurique. Chauffé très fortement, il fond en une masse jaune, pâteuse, qui dégage des fumées blanches, mais le résidu contient toujours une grande quantité de chlore.

Ces propriétés, comme il est facile de le constater, ne sont autres que celles de l'oxychlorure BiOCl; l'auteur anglais ne semble pas s'en être aperçu. Les analyses du produit qu'il obtint (et le produit obtenu devait être pur puisque l'eau, en réagissant sur $BiCl^3$, donne le même oxysel) ne suffirent pas à lui prouver qu'il se trouvait en présence d'un corps à composition centésimale extrêmement simple.

Voici les analyses qu'on trouve dans son Mémoire :

	A.	B.	Moyenne.
Bi	80,73	81,09	80,91
Cl	13,39	13,51	13,45
O	Par différence :		5,64

La formule BiOCl correspond aux nombres suivants :

Bi	80,17	Cl	13,66

Les nombres d'analyse ne coïncident pas exactement avec les nombres de la formule précédente, mais les écarts sont moins grands que ceux qu'on a en admettant la formule proposée par le chimiste anglais $Bi^3Cl^3O^2$,

Bi	81,98	Cl	13,86

Il est vrai que Muir propose d'attribuer à cet oxychlorure une formule de la forme $Bi^nCl^nO^{n-1}$, où n peut prendre toutes les valeurs, depuis $n = 3$ jusqu'à $n = 7$.

J'ai refait l'analyse de ce produit par la méthode que j'indiquerai plus loin. J'ai trouvé ainsi :

I.	Poids de matière.	0,490		
	Bi^2O^3...........	0,438	Bi.........	80,14
	AgCl...........	0,237	Cl.........	13,39
II.	Poids de matière.	0,150		
	Bi^2O^3...........	0,135	Bi.........	80,07
	AgCl...........	0,074	Cl.........	13,57
III.	Poids de matière.	0,327		
	Bi^2O^3...........	0,292	Bi.........	80,21
	AgCl...........	0,178	Cl.........	13,49

Ces nombres, comme on le voit, concordent bien avec ceux calculés pour la formule BiOCl.

Action du peroxyde d'azote.

L'action du peroxyde d'azote sur le trichlorure de bismuth a été mentionnée par M. Besson ([1]). D'après lui, certains chlorures absorbent le peroxyde à froid pour donner naissance à des matières renfermant des vapeurs nitreuses se dégageant au contact de l'eau. Mais M. Besson ne poursuivit pas ses recherches à ce sujet. Du reste, les corps qu'il avait obtenus ne furent pas, en général, soumis à l'analyse, et depuis lors personne ne reprit la question.

Cette question, cependant, mérite d'attirer l'attention, surtout depuis que MM. Sabatier et Senderens ont montré que certains métaux ([2]) tels que le fer, le cuivre, le nickel, le cobalt étaient susceptibles eux aussi d'absorber en grande quantité le peroxyde d'azote. Ces métaux *nitrés*, comme les ont appelés ceux qui les ont découverts, se forment malheureusement assez difficilement. Toutefois, MM. Sabatier et Senderens ont pu constater qu'ils étaient indécomposables à l'air sec.

([1]) *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 1012.
([2]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, p. 399; 1896.

J'ai donc, sur du bichlorure de bismuth placé dans une nacelle, fait passer un courant de peroxyde d'azote desséché comme je l'ai mentionné précédemment. Je m'étais assuré auparavant que le chlorure employé ne retenait pas trace de chlore, comme il arrive souvent. Dans ces conditions, en opérant à température ordinaire, après très peu de temps, le chlorure de bismuth se colore en jaune en absorbant du peroxyde d'azote. Cette absorption est assez rapide pour pouvoir déterminer synthétiquement la formule du composé. Je rapporte ici mes résultats d'expérience :

I.

Matière..... 1,629.

Augmentation de poids.			Composition centésimale du composé correspondant à l'absorption maxima.	
Après	6 heures.......	0,211	$BiCl^3$.............	88,28
»	10 »	0,227	AzO^2.............	11,72
»	14 »	0,227		

II.

Matière..... 1,245.

Augmentation de poids.			Composition centésimale du composé correspondant à l'absorption maxima.	
Après	8 heures.......	0,171	$BiCl^3$............	87,97
»	10 »	0,171	AzO^2............	12,03

III.

Matière..... 1,401.

Augmentation de poids.	Composition centésimale du composé correspondant à l'absorption maxima.	
Après l'absorption complète : 0,198	$BiCl^3$............	87,55
	AzO^2............	12,45

IV.

Matière..... 0,795

Augmentation de poids.	Composition centésimale du composé correspondant à l'absorption maxima.	
Après l'absorption complète : 0,115	$BiCl^3$............	87,36
	AzO^2............	12,64

V.

Matière..... 1,629

Augmentation de poids.			Composition centésimale du composé correspondant à l'absorption maxima.	
Après	6 heures.......	0,211	$BiCl^3$.............	87,25
»	10 »	0,238	AzO^2.............	12,75
»	12 »	0,238		

La formule $BiCl^3AzO^2$ correspond à la composition centésimale suivante :

$BiCl^3$.... 87,24 AzO^2.... 12,76

Analyse. — Du reste, l'analyse du produit conduit aux mêmes résultats. Cette analyse a été faite de deux manières différentes :

A. L'azote est dosé par une combustion. Le composé est placé dans une nacelle. Cette nacelle est chauffée au rouge et les gaz qui se dégagent se rendent dans l'appareil de Dupré après avoir parcouru une longue colonne de cuivre (environ 85^{cm} de longueur).

Pratiquement, la nacelle où le chlorure de bismuth était placé pour absorber le peroxyde d'azote servait à l'analyse. On évite ainsi les maniements du chlorure nitré au contact de l'air humide qui détermine toujours une décomposition plus ou moins grande. Quant aux pesées, j'indiquerai rapidement la manière dont elles étaient faites. Le petit tube devant recevoir la nacelle était pesé plein de peroxyde d'azote. La pesée terminée,

on y plaçait la nacelle contenant un certain poids de chlorure de bismuth. Après avoir fait passer pendant longtemps le peroxyde d'azote, et s'être assuré que l'absorption était complète, l'augmentation de poids du tube faisait connaître la quantité de chlorure nitré employé.

On chassait du tube le peroxyde d'azote par un courant d'acide carbonique parfaitement desséché (je montrerai, dans la suite, que, dans ces conditions, le composé n'est pas attaqué) et on le mettait en communication avec une colonne de cuivre chauffé au rouge, en élevant graduellement sa température.

Cette méthode donne de bons résultats.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé (après traitement par SO^4Fe).	H.	T.	Az total.	AzO^2 pour 100.
I......	0,687	24,7	23,9	767	15°	28,11	13,09
II.....	0,427	14,6	14,0	775	16°	16,58	12,74
III....	0,530	18,1	17,8	773	16°	21,03	13,12

La théorie indique $AzO^2 = 12,76$.

B. La deuxième méthode employée est beaucoup plus rapide, mais elle est plus délicate. Elle consiste à placer une certaine quantité de chlorure nitré dans l'eau fortement alcaline. Au contact de l'eau, le peroxyde d'azote se dédouble en acide azoteux et acide azotique. On détermine la quantité d'acide azoteux par le permanganate de potasse après avoir fortement acidulé la liqueur.

Le chlorure était placé dans une petite ampoule dont on avait chassé l'air par un courant d'acide carbonique. On étirait cette ampoule à la lampe, puis la pointe était brisée dans une dissolution de potasse ou de soude. On titrait ensuite d'après la méthode générale. Pour mieux saisir la fin de la réaction, on ajoutait une quantité déterminée de permanganate de potasse, suffisante pour que la

coloration soit persistante. A l'aide d'une dissolution titrée (et équivalente dans mes expériences) d'acide oxalique qu'on ajoutait goutte à goutte, on amenait la liqueur à se décolorer complètement.

Voici les résultats d'analyse :

La solution de permanganate de potasse était telle que 1^{cc} correspondait à $0^{mgr},81$ d'acide azoteux (1).

	Poids de matière.	Volume de MnO^4K décoloré.	AzO^2H.	AzO^2 total.	AzO^2 pour 100.
		cc			
I......	0,153	12,0	9,7	19,1	12,53
II.....	0,285	23,4	18,9	36,5	12,82
III....	0,299	23,5	19,1	37,5	12,47
IV.....	0,218	18,1	14,6	28,5	13,03
V.....	0,375	31,4	25,4	49,5	13,20

Quant au bismuth, il était dosé dans les deux cas à l'état d'oxyde. Le composé était mis au contact de l'eau, il se formait de l'oxychlorure qu'on dissolvait dans l'acide nitrique, en même temps qu'on ajoutait de l'azotate d'argent. Le chlore est ainsi complètement précipité, la solubilité du chlorure d'argent dans l'acide azotique, même concentré, étant tout à fait négligeable. Dans la liqueur filtrée, le bismuth était précipité, à l'état d'oxyde, par un excès d'ammoniaque qui maintenait l'argent en solution.

Propriétés. — Le chlorure de bismuth nitré est un corps qu'on peut aisément obtenir à l'état cristallin. Il suffit pour cela de le préparer en élevant la température jusqu'à fusion du composé. Par refroidissement, il cristallise comme le chlorure de bismuth lui-même. Il est alors d'un jaune bien franc; il faut avoir soin de ne pas trop dépasser la température de fusion, car il serait alors

(1) Pour faire cette dissolution, on pèse environ $1^{gr},3$ de permanganate qu'on dissout dans 1000^{cc} d'eau, et l'on titre exactement par le fer ou l'acide oxalique.

décomposé en ses éléments constituants, chlorure et peroxyde d'azote, qui réagiraient dans la suite l'un sur l'autre. A l'air sec, il est inaltérable et ne perd pas trace de gaz. Dans le vide il ne dégage pas trace de vapeurs nitreuses. Il en résulte nettement que l'absorption est bien un phénomène chimique.

L'eau le décompose immédiatement en chlorure et hypoazotide, ce qui conduit à la formation d'oxychlorure BiOCl, d'acide azoteux et d'acide azotique. Toutefois, je pense que des quantités extrêmement petites de vapeur d'eau le dissolvent, tout comme le chlorure de bismuth. En effet, si dans la préparation de ce composé on fait agir du peroxyde d'azote incomplètement desséché, le chlorure de bismuth se colore en jaune et se liquéfie en un liquide huileux. Ce liquide huileux est susceptible même d'absorber le peroxyde d'azote en quantité notable. On peut arriver à une absorption correspondant à peu près à la formule $2BiCl^3 3AzO^2$ (l'absorption a atteint jusqu'à 17,5, la théorie exigerait 18 pour 100). Le chlorure nitré fondu se comporte de même, mais il n'y a pas combinaison. Le chlorure ne prend jamais l'aspect huileux si le peroxyde d'azote qui sert à sa préparation est parfaitement desséché; de plus, il abandonne complètement l'excès de gaz absorbé lorsqu'on le met dans le vide. Le chlorure nitré fondu laisse échapper des bulles gazeuses au moment de sa solidification et, lorsqu'il a repris l'état solide, il correspond exactement à la formule indiquée.

Soumis à l'action des différents corps minéraux, il semble tout à fait incapable de réagir. Cela tient, sans doute, à ce qu'on ne peut tenter les réactions qu'à des températures relativement très peu élevées, le composé se détruisant facilement sous l'action de la chaleur. Aussi, le chlore, l'hydrogène, l'acide carbonique sont-ils sans action. Je pensais obtenir, en faisant réagir le chlore, un

chlorure double de nitryle et de bismuth, mais ce gaz est tout à fait inerte.

Il en est différemment avec les composés organiques. Je me propose dans la suite d'étudier l'action des chlorures nitrés sur certaines séries organiques. Je dirai seulement que le composé bismuthique réagit sur le benzène dès la température ordinaire. Le benzène se colore rapidement en jaune, tandis que le chlorure nitré se transforme en une masse noirâtre. La dissolution benzénique laisse déposer, par évaporation, de petits cristaux soyeux; mais, comme je n'ai pu obtenir ces cristaux qu'en quantité extrêmement petite, je n'ai pu déterminer d'une façon certaine s'ils contenaient du bismuth.

Si, au lieu de faire réagir le peroxyde d'azote sur le chlorure de bismuth à froid, on élève la température, le peroxyde d'azote reprend immédiatement son rôle d'oxydant. La réaction a été étudiée par Muir (*loc. cit.*). Ce savant a opéré à température de fusion du chlorure de bismuth. Les vapeurs d'acide hypoazotique provenaient d'acide nitrique moyennement concentré. « Aussitôt, dit-il, que ces vapeurs arrivent au contact du trichlorure fondu dans une cornue, celui-ci paraît entrer dans une violente ébullition. La cornue s'échauffe fortement et, après quelques minutes, son contenu se prend en une masse cristalline jaune rougeâtre, très bien cristallisée. » Pendant l'expérience, ajoute-t-il, il se dégage des vapeurs où l'on peut déceler le chlore et l'acide azoteux.

L'explication de ces phénomènes est très simple. Le chlorure de bismuth absorbe, à sa température de fusion, le peroxyde d'azote; mais, sitôt que la température s'élève notablement, le chlorure nitré se décompose en donnant naissance à de l'oxychlorure BiOCl et à des composés oxychlorés de l'azote. Muir, en réalité, avait donc le premier préparé le chlorure nitré, mais n'avait pas su le caractériser. Ce qui est bien certain, c'est qu'en arrêtant l'expé-

rience, comme l'a fait Muir, lorsque la masse est encore jaune rougeâtre, on a, et en grande quantité, mélangé à l'oxychlorure le composé $BiCl^3.AzO^2$, et si Muir avait, dans ses eaux de lavage, recherché l'acide azoteux, il en aurait trouvé de très grandes quantités.

Pour faire la réaction, j'ai opéré comme pour la préparation du chlorure nitré, mais j'ai dépassé notablement la température de fusion du trichlorure. De plus, j'ai continué la chauffe tant qu'il restait des traces de chlorure non attaqué; le résidu, mis au contact de l'eau, ne doit plus donner de réaction acide au tournesol. Voici les résultats d'analyse :

				Pour 100.
I.	Matière...	0,382		
	Bi^2O^3....	0,344	Bi.......	80,21
	AgCl.....	0,2055	Cl.......	13,30
II.	Matière...	0,980		
	Bi^2O^3....	0,880	Bi.......	80,50
	AgCl	0,542	Cl.......	13,67
III.	Matière...	0,432		
	Bi^2O^3....	0,385	Bi.......	79,66
	AgCl.....	0,245	Cl.......	13,36

La théorie pour BiOCl indique

Bi....... 80,39 Cl....... 13,57

Les analyses données par Muir sont plus nombreuses, mais sont loin d'être concordantes. Elles sont reproduites en A. En B j'ai placé les résultats d'analyse précédemment cités et relatifs au composé obtenu par la calcination du trichlorure à l'air :

A.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Bi..	83,37	82,72	81,86	81,42	»	»	»	»
Cl..	»	»	»	»	13,70	13,47	13,61	13,47

B.

	I.	II.	III.	IV.
Bi.........	80,73	81,09	»	»
Cl.........	»	»	13,39	13,51

La différence entre les chiffres trouvés en A et en B pour le bismuth s'élève à plus de 2,5 pour 100. Muir admet que ces deux composés sont identiques et qu'ils correspondent à la même formule $Bi^3Cl^3O^2$

Bi...... 81,98 Cl...... 13,86

ou plus généralement à la formule $Bi^nCl^nO^{n-1}$, comme je l'ai dit précédemment.

En résumé, le chlorure de bismuth se comporte d'une façon extrêmement simple vis-à-vis de l'eau, de l'air et du peroxyde d'azote. On obtient, en se plaçant dans des conditions convenables, des oxysels; et tous ces oxysels, quel que soit leur mode de formation, correspondent à la même formule BiOCl.

ÉTUDE DU TRIBROMURE.

Le bromure de bismuth a été préparé par l'action du brome sur le métal. Le corps ainsi obtenu a été soumis à l'action de l'air et du peroxyde d'azote.

Action de l'air.

Muir (*loc. cit.*) avait montré que, dans la préparation du tribromure de bismuth par l'action du brome sur le métal au contact de l'air, on obtenait toujours un résidu insoluble dans les solvants ordinaires du bromure de bismuth. Ce composé constituerait, d'après Muir, un oxysel auquel il attribue la formule $Bi^8O^9Br^6$.

J'ai repris l'étude de l'action directe de l'air sur le tribromure en opérant exactement comme pour le chlorure; seulement, au lieu d'opérer à 120°, j'opérais au-dessus de 200°, température de fusion du bromure, vers 225° environ.

Il est à mentionner que l'oxybromure se produit plus facilement que l'oxychlorure. On obtient un résidu qui

ne communique plus à l'eau de réaction acide, se présentant sous forme de paillettes nacrées ressemblant beaucoup à l'oxychlorure, mais d'un blanc moins pur. Ce résidu, soumis à l'analyse, correspond exactement à la formule BiOBr :

				Pour 100.
I.	Matière...	0,444		
	Bi^2O^3....	0,340	Bi........	68,62
	AgBr	0,273	Br........	26,14
II.	Matière ..	0,356		»
	Bi^2O^3....	0,273	Bi........	68,74
	AgBr	0,216	Br........	25,81

La théorie indique :

Bi...... 68,42 Br...... 26,31

Cet oxybromure, qui est le produit final de l'action de l'eau sur le tribromure, ne peut être transformé en oxyde, par l'action de l'air, même à température très élevée. Chauffé très fortement, il fond en un liquide pâteux rougeâtre, émet des vapeurs blanches, mais le résidu renferme toujours de très grandes quantités de brome. Du reste, il semble partager toutes les propriétés de l'oxychlorure. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique. L'acide azotique le dissout facilement, surtout à chaud, et par évaporation de la solution azotique on retrouve l'oxybromure inaltéré. L'acide sulfurique, même concentré, le dissout très mal, mais par une action prolongée le transforme totalement en un mélange de sulfate neutre et de sulfate basique $Bi^2O^3, 3SO^3$ et $Bi^2O^3, 2SO^3$.

Action du peroxyde d'azote.

On a opéré comme pour le trichlorure. Aussitôt que le peroxyde d'azote arrive au contact du bromure de bismuth, celui-ci prend une coloration jaune soufre à la surface; même à la température ordinaire, mais plus facilement à

chaud vers 40°, il perd du brome en entrant en fusion; le liquide rouge hyacinthe qui a pris naissance, sans doute par suite de la mise en liberté du brome, ou de la formation des composés oxybromés de l'azote, se recouvre d'une poudre jaune rougeâtre. Cette poudre, chauffée à température plus élevée et pendant un temps suffisamment long, se change en de petites lamelles brillantes, d'un blanc jaune et qui correspondent à la formule BiOBr.

			Pour 100.
Poids de matière...	0,198		»
Bi^2O^3............	0,151	Bi......	68,48
AgBr............	0,123	Br......	26,41

L'oxydation du tribromure de bismuth par le peroxyde d'azote empêche donc la formation de bromure nitré. En faisant les mêmes expériences sur le triiodure on doit évidemment observer des phénomènes d'oxydation : c'est ce que nous avons vérifié.

ÉTUDE DU TRIIODURE.

Action du peroxyde d'azote.

L'iodure que nous avons employé avait été préparé par voie humide. Soumis à l'action du peroxyde d'azote dans les mêmes circonstances que les sels précédents, il perd de l'iode dès la température ordinaire, et prend une coloration rose violacé; mais, par une action prolongée du gaz, tout l'iode est éliminé et le produit final de la réaction est de l'oxyde de bismuth Bi^2O^3, blanc si l'on a opéré à basse température, jaune lorsqu'on a opéré à température élevée. M. Godefroy a mentionné dans l'*Encyclopédie chimique* (art. *Bismuth*) l'action que l'acide nitreux exerce sur l'iodure Bi^2O^3, comme donnant naissance à de l'oxyiodure BiOI. Malheureusement, il ne cite pas le Mémoire original et je n'ai pu le retrouver. Je n'ai

donc pas réussi à savoir dans quelles circonstances particulières il fallait se placer pour obtenir cet oxysel. Mais en opérant comme je l'ai fait, c'est-à-dire en faisant passer un courant de peroxyde d'azote sur le triiodure de bismuth, on ne l'obtient jamais, quelle que soit la température où l'on fait l'expérience; à température ordinaire, en effet, l'oxyiodure BiOI est lui-même très rapidement attaqué et se transforme totalement en oxyde de bismuth.

Action de l'air.

Si maintenant nous examinons l'action qu'exerce l'air sur le triiodure, on trouve, comme l'a parfaitement démontré Schneider (1), que, chauffé à l'air progressivement, l'iodure se transforme d'abord en oxyiodure, puis cet oxyiodure, sous l'action d'une température plus élevée, se transforme à son tour en oxyde.

On voit qu'ici le peroxyde d'azote et l'air agissent différemment et que le peroxyde d'azote a un pouvoir oxydant supérieur à celui de l'oxygène atmosphérique.

CHAPITRE II.

SUR LES COMBINAISONS HALOGÉNÉES DE L'ÉTAIN.

L'étain, en se combinant soit aux halogènes, soit aux radicaux acides, est susceptible de donner naissance à deux séries de sels : les sels stanneux et les sels stanniques. Que l'étain, dans les sels stanneux, soit considéré comme jouant le rôle d'un élément tétravalent $[Sn = Sn]^{IV}$, ou plus simplement comme jouant le rôle d'un élément bivalent, c'est un fait d'expérience que le groupement stanneux est d'une instabilité extrême en présence des oxy-

(1) *Poggen. Ann.*, t. XCIX.

dants. Par suite, cette instabilité communique aux sels stanneux des propriétés caractéristiques.

C'est ainsi que le pouvoir réducteur des sels stanneux est supérieur à celui de la plupart des autres sels, en particulier des sels ferreux. Les sels ferreux, le chlorure par exemple, peut facilement, en solution aqueuse, absorber l'oxyde nitrique. En se plaçant en des circonstances convenables, on peut extraire de cette solution tout le gaz absorbé. Ce gaz est de l'oxyde nitrique pur et la solution renferme le chlorure ferreux inaltéré. En répétant la même expérience avec le chlorure stanneux, on remarque bien que le bioxyde d'azote peut être, dans certains cas, absorbé, mais alors on peut aisément s'assurer que celui-ci a été réduit avec production soit d'hydroxylamine, soit d'ammoniaque.

Le chlorure stannique, au contraire, résiste beaucoup mieux à l'action des oxydants.

Kuhlmann ([1]) avait mentionné que l'oxyde nitrique était absorbé par le chlorure stannique anhydre. Il avait obtenu une poudre jaune que l'eau décomposait en chlorure et vapeurs nitreuses. Mais Weber ([2]) ayant repris ses expériences, montra que l'oxyde nitrique bien exempt de vapeurs nitreuses n'était pas absorbé et, pour bien prouver que dans le composé de Kuhlmann l'azote ne se trouvait pas à l'état de bioxyde, il montra que cet oxyde d'azote était susceptible d'oxyder un protosel de fer.

Du reste Hampe ([3]), à la même époque, arrivait aux mêmes conclusions.

J'ai repris ces expériences en les complétant par l'étude parallèle du bromure et de l'iodure.

([1]) Gmelin, t. III, p. 87.
([2]) *Pogg. Ann.*, t. CXVIII, p. 471, et t. CXXIII, p. 347.
([3]) *Ann. der Chemie und Pharmacie,* t. CXXVI, p. 43.

ÉTUDE DU CHLORURE.

Le chlorure employé provenait de l'action du chlore sur l'étain. Il était soigneusement débarrassé de toute trace de chlore libre, par distillation en présence d'un excès d'étain.

Dans ces conditions, le chlorure d'étain n'absorbe pas le bioxyde d'azote pur; mais sitôt que ce gaz renferme, même en très petite quantité, des vapeurs nitreuses, le chlorure d'étain se colore et, après un temps suffisamment long, se prend en une masse solide jaune serin. Il en résulte que, par la méthode générale qui nous a servi dans la suite à préparer les chlorures nitrosés, on ne peut préparer le composé de chlorure d'étain.

Il en est de même si l'on opère en solution. Le solvant employé était le chloroforme. Il faut ici encore éviter soigneusement les vapeurs nitreuses. Celles-ci déterminent, en effet, dans la solution un léger trouble qui, l'action continuant, se transforme en un précipité abondant qui sera étudié dans la suite.

Le composé obtenu par Kuhlmann est donc dû à des traces d'impuretés. Weber l'a du reste préparé très régulièrement en faisant réagir sur le chlorure stannique les gaz provenant de la calcination de l'azotate de plomb bien desséché. L'analyse du produit qu'il obtint ainsi lui donna les nombres suivants :

	I.	II.
Sn	34,5	33,3
Cl	39,0	38,7
O en plus de AzO	3,7	3,9

Le dosage de l'oxygène en plus de l'oxyde nitrique se faisait par une méthode certainement délicate, mais fort exacte, en faisant tomber une quantité pesée de composé dans une dissolution contenant un poids connu de sulfate

de fer. La liqueur se colorait en noir; on chauffait dans un courant de gaz carbonique pour éviter l'oxydation jusqu'à décoloration complète. Weber déterminait alors, par le permanganate de potasse, la quantité de fer non oxydé et en déduisait aisément la quantité d'oxygène que le composé renfermait en plus de AzO.

Pour doser le chlore et l'étain, on projetait dans l'eau une quantité connue de composé. Dans la liqueur, l'étain était précipité par l'hydrogène sulfuré et le sulfure transformé en oxyde. Après séparation de l'étain, le chlore était ensuite précipité à l'état de chlorure d'argent.

Weber, quoique les résultats d'analyse diffèrent notablement des nombres exigés par la théorie, attribua au composé de Kuhlmann la formule $SnCl^4.Az^2O^3$ qui donne :

Sn	34,7
Cl	42,4
O en plus de AzO	4,8

Mais le but de Weber paraissait surtout de démontrer que, dans le composé de Kuhlmann, l'azote ne se trouvait pas à l'état de bioxyde; aussi ce savant ne poursuivit-il pas plus loin ses recherches.

Hampe, à la même époque, avait, de son côté, repris l'étude de cette réaction. Tout en confirmant les expériences de Weber, à savoir que l'oxyde nitrique pur ne réagissait pas, se basant sur ce fait que le produit brut de l'action des vapeurs nitreuses sur le chlorure d'étain se dédouble facilement, sous l'influence de la chaleur, en oxyde d'étain fixe, et en une combinaison sublimable $3SnCl^4.4AzOCl$, Hampe, dis-je, émit l'opinion que le composé de Kuhlmann n'était pas un composé défini, mais un mélange de deux corps distincts que l'action de la chaleur permet aisément de séparer.

Je démontrerai rapidement que ce composé :

1° Ne répond pas à la formule de Weber;

2° N'est pas un mélange d'oxyde d'étain et de $3SnCl^4.4AzOCl$.

Expériences de Weber. — La méthode employée par Weber pour le dosage de l'oxygène donne de bons résultats. La seule erreur, inhérente à la méthode, provient de l'oxydation partielle du sel ferreux sous l'influence de l'oxygène atmosphérique; mais en opérant, comme l'a fait Weber, dans un courant de gaz inerte, cette oxydation est très faible. En admettant qu'elle se produise, l'erreur qui en résulterait aurait pour résultat de majorer le nombre trouvé pour l'oxygène. Or, le nombre théorique calculé pour $SnCl^4.Az^2O^3$ est 4,8; les dosages ont donné 3,9 comme nombre le plus approché.

Lorsqu'on projette dans l'eau le composé à analyser, il se produit un dégagement tumultueux. Ce dégagement abondant occasionne une perte considérable en chlorure d'étain. En dosant dans la liqueur l'étain et le chlore, on doit trouver des nombres trop faibles.

Enfin, et c'est là un point important à noter, Weber n'a pas dosé l'azote. Celui-ci a été calculé par différence. Comme l'étain et le chlore sont trouvés en moins, l'azote est par suite trouvé en plus.

On peut donc en conclure que si le composé de Kuhlmann est bien défini, dans ce composé, le rapport de l'azote à l'oxygène est plus petit qu'il ne l'est dans la formule calculée pour satisfaire aux résultats de Weber.

On peut du reste le vérifier facilement.

Supposons que la formule $SnCl^4.Az^2O^3$ soit la formule vraie. Au contact des alcalis, le groupement Az^2O^3 doit donner naissance à un azotite

$$Az^2O^3 + 2MOH = 2AzO^2M + H^2O.$$

Dans le composé de Hampe, $3SnCl^4.4AzOCl$, le groupement $AzOCl$ doit donner, d'une façon toute semblable,

$$2AzOCl + 4MOH = 2AzO^2M + 2MCl + 2H^2O.$$

Or, l'expérience prouve que la solution renferme non seulement de l'azotite, mais encore, en quantité très grande, de l'azotate; de plus, le rapport entre le poids de l'acide azoteux et le poids de l'acide azotique est celui du poids moléculaire de ces deux acides; on peut donc en conclure que l'azote se trouve, dans ce composé, à l'état de peroxyde d'azote.

Analyses. — Une quantité déterminée de substance, préparée comme l'a indiqué Weber, a été placée dans une fiole d'Erlenmeyer bien desséchée. Cette fiole est fermée par un bouchon à trois trous. On fait passer un courant d'hydrogène sec pour chasser l'air de l'appareil. Par un entonnoir à brome, on fait ensuite tomber goutte à goutte un excès de lessive de potasse pure. Il se produit en même temps un dégagement abondant de gaz; mais, si l'appareil est bien bouché, celui-ci ne peut s'échapper et se dissout peu à peu dans la lessive alcaline. Les premières gouttes de potasse déterminent, dans la liqueur, un précipité d'oxyde d'étain, puis ce précipité, se trouvant en présence d'un excès d'alcali, se dissout lentement et complètement en donnant du stannate de potasse.

De cette solution, ainsi préparée, on fait trois parts :

1° Dans l'une, on dose l'oxygène en plus de l'oxyde nitrique, par la méthode de Weber. A cet effet, on sature l'alcali libre par un excès d'acide chlorhydrique pur, on ajoute un excès de protochlorure de fer, puis, par le permanganate, on dose le sel de protoxyde de fer non oxydé.

2° Dans la seconde partie de la liqueur, qu'on étend d'un égal volume d'eau, on ajoute de l'acide sulfurique pur [1]; ensuite du permanganate de potasse jusqu'à coloration persistante. On détermine ainsi la quantité d'acide azoteux existant dans la liqueur.

3° Sur le reste de la liqueur, on dose l'étain et le

---

[1] Il peut alors se produire un précipité d'oxyde d'étain, mais ce précipité ne gêne en rien pour le dosage.

chlore. Pour cela, on sature l'alcali libre par l'acide azotique, puis on ajoute une dissolution chaude et concentrée de nitrate d'ammoniaque. En maintenant le liquide à une température voisine de 90°, pendant quelques heures, on peut être assuré de la complète précipitation de l'oxyde d'étain.

Dans la liqueur filtrée, on ajoute un excès d'acide azotique et d'azotate d'argent. Si l'on chauffe alors la liqueur, le précipité est formé de chlorure d'argent pur. En effet, le nitrite d'argent ne saurait exister en ces conditions. Il serait décomposé soit en argent métallique soit en oxyde d'argent qu'un excès d'acide redissoudrait aisément.

Enfin, nous avons effectué le dosage de l'azote total par la méthode générale, dosage volumétrique de l'azote provenant de la calcination du composé en présence de cuivre métallique. Comme il est de toute nécessité d'opérer en l'absence de toute trace d'humidité, le tube contenant le cuivre était au préalable porté au rouge dans un courant d'acide carbonique sec. Le tube refroidi, on introduisait, sans interrompre le courant, un poids connu du composé à analyser et l'on ne commençait à chauffer que lorsque tout le gaz dégagé était absorbable par la potasse.

1° *Dosages de l'oxygène en plus de l'acide nitrique.*

Les dissolutions étaient telles que 1^{cc} de solution ferreuse correspondait à $0^{gr},00071$ d'oxygène en plus de AzO.

D'autre part, 50^{cc} de cette solution équivalaient à 79^{cc} de la solution de permanganate.

	Poids de matière.	Centimètres cubes de fer ajoutés.	Centimètres cubes de MnO^4K décolorés.	Oxygène total.	Oxygène pour 100.
I.......	0,6948	100^{cc}	79	35,50	5,1
II......	0,6948	100	70	39,79	5,7
III.....	0,6948	100	73	38,20	5,5

2° Dosages d'acide azoteux.

La dissolution de permanganate était telle que 1^{cc} de cette solution correspondait à 0,00107 d'anhydride azoteux Az^2O^3.

	Poids de matière.	Centimètres cubes de permanganate décolorés.	Az^2O^3 total.	Az^2O^3 pour 100.	O en plus de AzO.
		cc			
I....	0,3474	22,0	23,54	6,7	1,42
II...	0,3474	21,5	22,90	6,6	1,36
III..	0,6948	41,0	43,87	6,3	1,32

3° Dosages de chlore et d'étain.

				Pour 100.
I.	Poids de matière.	0,237		
	SnO^2	0,115	Sn	38,16
	AgCl	0,440	Cl	45,95
II.	Poids de matière.	0,293		
	SnO^2	0,145	Sn	38,92
	AgCl	0,553	Cl	46,66
III.	Poids de matière.	0,316		
	SnO^2	0,155	Sn	38,58
	AgCl	0,600	Cl	46,95

4° Dosages d'azote.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé après absorption par SO^4Fe.	H.	T.	Az total	Az p.100.
I..	0,731	$31^{cc},3$	$30^{cc},1$	762	17°	34,8	4,62
II..	0,530	$25^{cc},0$	$23^{cc},0$	761	18°	26,5	4,99

On aurait pu doser, au lieu de l'azote total, l'azote existant à l'état d'acide azotique dans la solution. Le problème paraissait beaucoup plus simple; mais il aurait fallu, pour cela, effectuer le dosage de l'acide azoteux auparavant. Pour faire ce dosage en de bonnes conditions, il faut être en liqueur étendue. Après addition de permanganate de potasse, la dilution est plus grande encore et l'acide azo-

tique qui existe en solution ne peut plus, dans ces conditions, oxyder quantitativement un protosel de fer.

Des nombreuses analyses qui précèdent (¹) on peut déduire la formule du composé obtenu successivement par Kuhlmann, par Weber et par Hampe. La formule $SnCl^4 . AzO^2$ donne, en effet :

Sn	38,56
Cl	46,40
Az	4,57
O en plus de AzO	5,22

Ce corps offre donc la composition des chlorures nitrés. Il en possède du reste toutes les propriétés. L'eau ou la vapeur d'eau le décompose en ses constituants : chlorure stannique et peroxyde d'azote. Il est inaltérable à l'air sec, mais répand d'abondantes fumées blanches à l'air atmosphérique. Il est inaltéré dans le vide. L'action des solvants peut être envisagée comme le résultat des actions réciproques du solvant du chlorure et de l'hypoazotide.

Il n'est pas cristallisé (²). Dans l'action du peroxyde d'azote sur $SnCl^4$, on remarque parfois la formation de petits cristaux octaédriques très nets, mais le chlorure stannique étant placé dans une nacelle, ces cristaux se trouvent toujours plus en avant dans le tube, entraînés par le courant gazeux. Ils sont du reste très peu abondants et sont formés par une combinaison double de chlo-

(¹) Si Weber a trouvé en plus de AzO une quantité trop faible d'oxygène, il est probable que le composé soumis à l'analyse n'était pas saturé.

(²) α. Weber : Die Verbindung des Zinnchorids mit Salpetrigersaüre..... bildet eine citronen Gelbe, nicht krystallisirte Masse.

β. Hampe : Kuhlmann giebt an dass sich wasserfreies Zinnchlorid mit trockenen Stiffstoffoxydgas in einem krystallinischen Körper vereinige, der sich in Berührung mit Wasser zersetz. In der Absicht, diese Verbindung darzustellen bemerke ich beim Ueberleiten jenes Gases über Zweisachchlorzinn, dass nur in esten Augenblick eine Einwirkung stattfand, die sich durch das Einstehen eines gelben krystallinischen Körpers zu erkönnen gab.....

rure de nitrosyle et de chlorure d'étain. De là, sans doute, la divergence des auteurs.

Soumis à l'action de la chaleur, il se dédouble, en donnant naissance à un résidu fixe, constitué par de l'oxyde d'étain pur et en un composé sublimable formé par les octaèdres précédents. Ce composé volatil, décrit par Hampe et Weber, offre, suivant le premier, la composition $3SnCl^4.4AzOCl$, suivant le second, la composition $SnCl^4.2AzOCl$.

J'ai repris l'étude de ce composé.

La principale difficulté consiste à obtenir le corps en quantité notable : il faut, pour cela, sublimer une grande quantité de chlorure nitré en opérant dans un courant rapide d'un gaz inerte nécessaire pour entraîner les vapeurs de chlorure d'étain qui peuvent prendre naissance.

En opérant avec précaution on arrive ainsi à obtenir un corps bien cristallisé.

La méthode d'analyse qui paraît ici la préférable est de traiter le corps par une lessive alcaline; dans ce cas, le chlorure de nitrosyle se trouve décomposé et se dédouble en chlorure et azotite. Le dosage de l'acide azoteux, qui se fait très exactement par le permanganate de potasse, indique nettement si le corps satisfait à la formule de Hampe ou à la formule de Weber, tandis que le dosage du chlore ne peut fixer la formule du composé.

On a, en effet :

	Hampe.	Weber.
Cl	54,42	54,62

Les dosages de l'acide azoteux confirment la formule de Hampe.

Ils ont été faits comme pour le chlorure nitré

1. cent. cube de $MnO^4K = 0^{gr},00107\ Az^2O^3$,

	Poids de matière.	Centimètres cubes de permanganate décolorés.	Az^2O^3 pour 100.
I..........	0,235	33,8	15,39
II.........	0,191	27,0	15,12

Si, au lieu de faire réagir directement le peroxyde d'azote sur le chlorure d'étain, on opère en solution, l'action n'est pas la même.

J'ai opéré en solution chloroformique.

Le chlorure stannique était dissous dans le chloroforme bien desséché. Dans cette solution, on versait une autre solution chloroformique saturée de peroxyde d'azote. Dans ces conditions on obtient généralement, dès les premiers instants, un magma jaune serin qui, si l'on agite avec une baguette de verre, adhère fortement après elle et fume abondamment à l'air. Par agitation ce magma se détruit assez rapidement et se transforme en un précipité blanc, d'apparence cristalline, qui augmente peu à peu et se rassemble facilement au fond du vase. Ce même précipité prend naissance, mais dans ce cas on obtient rarement le composé intermédiaire, lorsqu'on fait réagir l'hypoazotide non plus à l'état dissous mais à l'état gazeux.

Le produit intermédiaire, dont l'aspect rappelle tout à fait celui du chlorure nitré, n'a pu être analysé. Ce mode de formation, en effet, ne permet pas de le préparer dans un état de pureté assez grand : comme il prend naissance très rapidement, en présence d'un excès de chlorure d'étain, et qu'il est sous forme d'une masse gluante, il faudrait, pour le débarrasser du sel d'étain mécaniquement entraîné, pouvoir le laver soit avec le chloroforme, soit avec un autre solvant. Or, les différents solvants employés le détruisent plus ou moins rapidement. Toutefois, si l'analyse quantitative n'a pu être faite, on peut facilement déterminer qualitativement sa composition.

Le composé renferme des vapeurs nitreuses : l'eau le décompose en effet avec dégagement de gaz rutilant. La dissolution renferme alors du chlorure d'étain, de l'acide azoteux et de l'acide azotique. En présence d'alcali, on a un mélange d'azotite et d'azotate. Le rapport entre les poids d'acide azoteux et celui d'acide azotique conduit

à donner à ce composé une formule en AzO^2. Quant aux dosages de chlore et d'étain ils prouvent que le rapport de ces deux corps est le rapport exprimé par la formule $SnCl^4$.

Il en résulte qu'on peut logiquement considérer cette combinaison comme analogue sinon identique au chlorure nitré décrit précédemment.

Le produit de transformation du composé intermédiaire s'obtient, comme nous l'avons dit, immédiatement en faisant réagir l'hypoazotide gazeux sur la solution chloroformique de chlorure d'étain.

On dissout environ 10^{gr} à 20^{gr} de chlorure dans 250^{cc} de chloroforme bien sec, puis on y fait passer bulle à bulle du peroxyde d'azote. Chaque bulle gazeuse produit dans la solution un précipité. Peu à peu ce précipité augmente, la liqueur se colore et bientôt d'abondantes vapeurs jaune rougeâtre, formées en grande partie de chlorure de nitrolyse, se dégagent. Lorsque la liqueur ne précipite plus on filtre et on lave avec du chloroforme jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus coloré. Ce liquide incolore ne doit plus contenir ni vapeurs nitreuses, ni chlorure d'étain, ni chlorure de nitrosyle. Pour éliminer complètement le chloroforme, il faut sécher à 100° dans le vide.

Ce précipité d'apparence cristalline au moment de la précipitation apparaît amorphe au microscope. C'est une poudre blanche très homogène, hygrométrique et qui, au contact de l'eau, se dissout sans dégagement gazeux.

L'analyse de cette substance a été faite comme il suit :

Le corps est dissous dans l'eau. La solution est traitée par l'azotate d'ammoniaque concentré et chaud. L'étain est séparé sous forme d'oxyde. Le chlore est ensuite dosé dans la liqueur à l'état de chlorure d'argent. L'azote est dosé par calcination au rouge. Je rapporte ici mes résultats d'analyse :

				Pour 100
I.	Poids de matière	0,540		
	SnO^2	»	Sn	»
	AgCl	0,980	Cl	44,68
				Pour 100.
II.	Poids de matière	0,530		
	SnO^2	0,294	Sn	43,63
	AgCl	0,983	O	45,86
III.	Poids de matière	0,441		
	SnO^2	0,240	Sn	42,83
	AgCl	0,813	Cl	45,58
IV.	Poids de matière	0,978		
	SnO^2	0,545	Sn	43,83
	AgCl	»	Cl	»

Dosages d'azote.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé après absorption par SO^4Fe).	H.	T.	Az total.	Az p. 100.
I...	1,750	$38^{cc},4$	$37^{cc},1$	765^{mm}	15°	43,52	2,48
II..	1,125	$27^{cc},0$	$26^{cc},2$	769^{mm}	16°	30,79	2,73

La formule $Sn^2Cl^7AzO^3$ donne :

Sn	43,18
Cl	45,37
Az	2,56
O par différence	8,89

C'est évidemment là une formule brute. Le corps n'étant pas cristallisé et les résultats d'analyse conduisant à une formule relativement si compliquée, l'idée de mélange se présente immédiatement à l'esprit.

Cependant le corps $Sn^2Cl^7AzO^3$, considéré comme un mélange de plusieurs composés, ne contient pas de chlorure d'étain : il ne cède rien aux solvants ordinaires de ce corps, chloroforme, alcool, etc.

Il ne renferme pas de groupement AzO, AzO^2 ou Az^2O^3 comme les composés nitrosés ou nitrés, ou les corps analogues. L'eau devrait les détruire avec dégagement de gaz

devenant rutilant au contact de l'air. Or l'eau le dissout *sans dégagement gazeux*.

Cette action éloigne de même l'idée d'un groupement AzOCl ou AzO^2Cl.

Si on admet que c'est là une combinaison définie, on peut aisément trouver une formule de constitution simple. Remarquons tout d'abord que, dans un tel composé, l'étain a ses valences satisfaites. On peut écrire en effet

$$Sn^2Cl^7AzO^3 = (Sn^{VI})^2 \left\{ \begin{matrix} [(AzO^3)^{I}] \\ [(Cl)^{I}]^7 \end{matrix} \right. .$$

Le groupement AzO^3 peut être considéré comme de l'acide azotique moins un atome d'hydrogène, de même le chlore est de l'acide chlorhydrique moins de l'hydrogène. Le composé $Sn^2Cl^7(AzO^3)$ est par suite un chloro-azotate.

En doublant cette formule on peut l'écrire :

$$2(Sn^2.Cl^7.AzO^3) = 3SnCl^4.SnOCl^2.Az^2O^5.$$

Cette façon d'envisager le composé a l'avantage de rendre compte de ses propriétés, en particulier de l'action qu'exerce la chaleur.

Ce chloroazotate est en effet facilement décomposable sous l'action de la chaleur vers 160°. Les produits de décomposition sont un résidu fixe formé d'oxyde d'étain pur et un produit volatil qui est la combinaison double d'étain et de chlorure de nitrosyle mentionnée précédemment.

Dans la molécule $3SnCl^4.SnOCl^2.Az^2O^5$ l'azote doit en effet s'éliminer, comme il le fait toujours en pareil cas sous forme de composés oxychlorés, c'est-à-dire à l'état de chlorure de nitrosyle. L'oxygène en excès doit se porter sur l'étain pour le transformer en acide stannique. La décomposition devrait donc avoir lieu suivant l'équation

$$\begin{aligned} &2(3SnCl^4.SnOCl^2.Az^2O^5) \\ &\quad = 4SnO^2 + 3SnCl^4\,4AzOCl + SnCl^4 + 4Cl^2. \end{aligned}$$

On peut, en opérant avec soin, vérifier approximativement cette équation en poids.

Un poids déterminé de substance est placé dans une nacelle qu'on introduit dans un tube préalablement taré. La nacelle est légèrement chauffée, le composé se décompose. Il se dégage du chlore et du chlorure d'étain, le chlorure double se dépose sur les parois du tube. Après l'expérience, en pesant de nouveau la nacelle, on a le poids du résidu fixe. On vérifie facilement qu'il est formé d'oxyde d'étain pur. Pour déterminer le poids de

$$3 Sn Cl^4 . 4 Az O Cl,$$

on peut, par tâtonnement, entraîner le chlore et le chlorure d'étain dans un courant gazeux dont la vitesse est telle que le chlorure double puisse se déposer complètement dans le tube. L'augmentation de celui-ci donne alors la quantité de produit sublimable. L'analyse vérifie que c'est bien là le corps de Hampe. L'eau le décompose avec dégagement de vapeurs nitreuses et les dosages de chlore et d'étain ont donné :

		Théorie.
Poids de matière...	0,442	»
Cl................	54,82	54,42
Sn................	34,43	33,97

Enfin, dans les produits volatils, on constate aisément la présence du chlore et du chlorure d'étain.

Voici, en poids, les résultats que j'ai obtenus :

	$Sn O^2$.	$3 Sn Cl^4 . 4 Az O Cl$.	Perte par différence.
Trouvé....	27,9	45,6	26,5
Calculé....	26,96	46,81	26,23

J'ai insisté peut-être plus qu'il n'aurait fallu sur cette substance amorphe, mais je pense qu'elle est intéressante. Nous verrons dans la suite que le bromure se com-

porte d'une façon analogue au chlorure, en donnant naissance à une substance amorphe qu'on peut regarder comme un bromoazotate. Avec l'iodure, tout l'iode est enlevé, à grand'peine il est vrai, et le produit final de la réaction est une combinaison double d'oxyde stannique et d'acide azotique anhydre Az^2O^5.

Ces corps seraient-ils les représentants d'une classe nouvelle de composés, composés bien cristallisés et bien définis avec certains métaux, composés amorphes et peu stables avec l'étain? Existerait-il des chloroazotates comparables aux chlorophosphates? Ces questions ne sauraient être résolues qu'après de très nombreuses et de très diverses expériences. Quelques-unes déjà ont été tentées et je me propose de les pousser assez loin pour pouvoir en déduire quelques considérations générales.

ÉTUDE DU BROMURE.

L'oxyde d'azote AzO ne réagit pas sur le bromure d'étain.

Lorsqu'à la température ordinaire, 16° environ, on fait réagir sur du tétrabromure d'étain du peroxyde d'azote sec, il se colore légèrement en jaune, mais sans absorber, même en très petite quantité, d'hypoazotide. En dissolvant dans l'eau le bromure ainsi coloré, le sulfate de diphénylène amine ne peut, dans la solution, déceler l'acide azoteux. La coloration est due sans doute à des traces de brome mis en liberté.

Si, en effet, au lieu d'opérer aux environs de 16°, la température s'élève vers 25°-30°, le bromure commence à s'oxyder. En opérant à la température de fusion du bromure, vers 39°, l'oxydation n'est pas complète et le résidu de la calcination, même au rouge, est de l'oxyde d'étain renfermant toujours de petites quantités de brome.

Je n'ai donc pu préparer de bromure d'étain nitré.

En opérant en solution, l'action est différente et tout à fait comparable à l'action qu'exerce le peroxyde d'azote sur le chlorure.

Le tétrabromure d'étain, exempt de brome, a été dissous dans le chloroforme. A cette dissolution on ajoutait une solution chloroformique de peroxyde d'azote, on obtenait ainsi un abondant précipité, en même temps qu'un dégagement de fumées rougeâtres, formées en grande partie d'oxybromure d'azote dont on peut facilement constater l'existence.

Le corps ainsi obtenu était alors lavé au chloroforme jusqu'à ce que le liquide passe incolore. Il était ensuite mis à sécher dans une étuve à 100°, ce qui suffisait, en général, à le débarrasser des dernières traces de chloroforme. Parfois, cependant, il en retenait encore et on était obligé de le chauffer dans un courant d'air sec et chaud.

Le composé ainsi obtenu est amorphe et correspond à la formule brute : $Sn^2Br^3AzO^5$. Les analyses ont été faites comme celles du composé chloré correspondant.

				Pour 100.
I.	Poids de matière...	1,293		»
	SnO^2.............	0,689	Sn	41,97
	AgBr	1,280	Br	42,12
II.	Poids de matière...	0,643		»
	SnO^2	0,341	Sn	41,71
	AgBr.............	0,638	Br	42,22

Dosages d'azote.

	Poids de matière.	Volume d'azote.	Volume d'azote après l'absorption par SO^4Fe.	H.	T.	Az total.	Az p. 100.
I.	0,842	$19^{cc},6$	$19^{cc},4$	762^{mm}	12°	22,69	2,69
II.	1,273	$28^{cc},8$	$28^{cc},3$	776^{mm}	14°	34,49	2,70

La théorie indique :

Sn	41,41
Br	42,10
Az	2,45

Par différence :

O	14,05

Ce corps ne cède rien aux solvants ordinaires du bromure d'étain. Si l'on admet que c'est là une combinaison définie, sa formule peut se mettre, comme pour le chlorure, sous la forme

$$(Sn^{IV})^2 \left\{ \begin{array}{l} Br^3 \\ O^2 \\ AzO^3 \end{array} \right.$$

ou

$$SnO^2.3SnOBr^2.Az^2O^5.$$

Elle diffère de la formule de ce dernier corps en ce que 8 atomes d'halogène sont remplacés par 4 atomes de brome.

L'eau le dissout partiellement, en le décomposant; dans la liqueur nagent quelques flocons d'oxyde d'étain.

Sous l'action de la chaleur, il dégage des vapeurs rougeâtres, mais je n'ai pu observer la formation de produit sublimable comme avec le chlorure.

ÉTUDE DE L'IODURE.

Si sur l'iodure stannique on fait réagir directement le peroxyde d'azote, on observe un dégagement d'iode abondant. L'iodure est partiellement oxydé, mais, de même qu'avec le bromure tout le brome ne peut être enlevé, on ne peut avec l'iodure, même en opérant au rouge, obtenir de l'oxyde d'étain qui, dissous dans un solvant quelconque, ne précipite plus par l'azotate d'argent. Si l'on effectue des lavages avec le chloroforme, l'éther, l'alcool, etc., ceux-ci enlèvent rapidement l'iode retenu mécaniquement.

Bientôt, en effet, après quelques lavages, ces solvants ne se colorent plus au contact de l'oxyde d'étain; mais, si l'on attend plusieurs heures, ceux-ci prennent une coloration variant du jaune clair au rouge orange. Ces dissolutions laissent par évaporation de petits cristaux de tétraiodure d'étain. Chaque lavage enlève ainsi au résidu, après plusieurs heures, une quantité toujours faible de tétraiodure d'étain. Cette quantité va toujours diminuant à mesure qu'augmente le nombre des lavages; après une trentaine, on obtient un résidu formé d'oxyde d'étain pur, car, si on le dissout et que l'on recherche l'iode par l'azotate d'argent, celui-ci ne donne plus qu'un léger louche dans la solution.

Si l'on opère en solution, on arrive à des résultats comparables. Voici comment j'ai opéré.

L'iodure était dissous dans le chloroforme. Comme la solution devait être étendue, je dissolvais 5^{gr} d'iodure dans 500^{cc}. Cette solution était versée goutte à goutte dans une solution chloroformique d'hypoazotide. Dans ces conditions, il se produit rapidement un précipité, en même temps que de l'iode est mis en liberté. Cet iode libre rend extrêmement pénible les lavages du précipité.

Ce précipité blanc, lorsqu'il est bien exempt d'iode, a en général un aspect gélatineux et une couleur violacée au moment où il se précipite. On arrive à l'avoir absolument blanc :

1° En effectuant des lavages répétés au chloroforme;

2° En le mettant en suspension dans du chloroforme et élevant rapidement la température pour évaporer le liquide. Ces évaporations ne doivent être faites que lorsque le corps n'est plus que faiblement coloré, et la température ne doit jamais dépasser 100°.

En faisant arriver du peroxyde d'azote dans la dissolution chloroformique de l'iodure, on obtient un précipité tirant sur le marron, et il est impossible (du moins je

n'ai pu y réussir) de le débarrasser complètement de l'iode. Je n'ai pas soumis du reste ce précipité à l'analyse et ne sais s'il est identique au premier pour lequel les résultats d'analyse sont peu satisfaisants.

Lorsque le corps est absolument blanc et qu'il a été purifié par plusieurs évaporations avec du chloroforme, il correspond à peu près à la formule $Sn^5O^{17}Az^2 + 4H^2O$.

J'ai fait sur ce composé 32 dosages d'étain, 17 dosages d'eau et 10 dosages d'azote. Je rapporterai seulement les moyennes :

		Trouvé.	Calculé.
SnO^2, toujours supérieur à 78, pouvant aller jusqu'à 79; nombre constant pour chaque préparation.	Moyenne.	78,79	77,97
H^2O, nombre peu variable.	» .	8,16	7,48
Az......................	» .	2,97	2,91

Si le nombre des évaporations a été très limité (une ou deux), et l'iode retenu dans ce cas est négligeable (moins de 0,5 pour 100), le pour cent en acide stannique diminue considérablement. J'ai effectué dix-huit dosages d'étain; les moyennes donnent le nombre 77,3. Les dosages d'azote conduisent au nombre 3,2. La plus faible teneur en SnO^2 trouvée est de 76,6. A ce nombre correspondait pour l'azote le nombre 4,1.

Quelle que soit sa composition, le corps ainsi obtenu se décompose facilement sous l'action de la chaleur en acide stannique, eau et vapeurs nitreuses. L'eau ne le dissout pas et celle-ci ne rougit pas, même après un temps prolongé, la teinture bleue de tournesol.

Quoique la formule fournie par les analyses satisfasse les valences de l'étain, je ne pense pas qu'elle soit acceptable. Si, dans ce composé, on suppose que l'étain est à l'état d'acide stannique, comme il est probable, on arrive à une formule étrange

$$5SnO^2.Az^2O^7 + 4H^2O.$$

Au contraire, on connaît une combinaison d'acide stannique et d'anhydride azotique

$$2SnO^2.Az^2O^5 + 6H^2O$$

décrite par M. Ditte ([1]). Il est donc naturel de chercher à rapprocher le composé

$$Sn^5O^{11}.Az^7 + 4H^2O$$

de ces combinaisons. Ce dernier offre, en effet, toutes les propriétés du composé double préparé par M. Ditte : il est amorphe, insoluble dans l'eau et décomposable facilement sous l'action de la chaleur. Or la formule

$$5SnO^2.Az^2O^5 + 4H^2O$$

donne pour 100

SnO^2	80,64
Az	3,01
H^2O	7,73

formule en contradiction avec les résultats d'analyse, le dosage de l'acide stannique ayant toujours donné des nombres inférieurs à 80 pour 100.

Je pense que la formule

$$4SnO^2.Az^2O^5 + 4H^2O$$

rend compte des différents résultats d'analyse. En effet, elle correspond à la composition centésimale suivante :

SnO^2	76,92
Az	3,58
H^2O	9,23

Remarquons d'abord que cette formule renferme 4 atomes d'étain pour 1 molécule d'anhydride azotique et qu'elle est, par suite, du même type que les formules des composés chlorés et bromés.

([1]) *Encyclopédie de Fremy*, art. *Étain,* par M. Ditte.

Comme la teneur en acide stannique augmente avec le nombre des évaporations qu'on est obligé d'effectuer pour chasser les dernières traces d'iode; comme, d'autre part, le corps se décompose très facilement sous l'influence de la chaleur, on peut admettre qu'il est partiellement décomposé par ces évaporations successives; il en résulte que sa formule est de la forme

$$4SnO^2, nAz^2O^5 + mH^2O,$$

n et m étant inférieurs, le premier à 1, le second à 4, et cela d'autant plus que le nombre des évaporations est plus grand.

Résumé. — En résumé, la série des sels d'étain nous offre un exemple très net des deux modes d'action distincte du peroxyde d'azote. Suivant la température et le terme de la série, l'hypoazotide peut donner naissance, soit, comme les autres gaz (ammoniac, hydrogène phosphoré, etc.), à des composés doubles (chlorure d'étain nitré), soit à des phénomènes réguliers d'oxydation. En opérant en solution, l'oxydation a lieu dès le premier terme de la série. Les corps ainsi obtenus sont certainement fort complexes, mais il résulte de nos expériences que l'enlèvement de l'halogène a lieu d'après la loi générale d'oxydabilité des sels halogénés, à savoir que la stabilité de ces composés, en présence d'oxydants, va en décroissant du chlorure à l'iodure. Il aurait été intéressant, je crois, de tenter les mêmes expériences sur des corps renfermant dans leur molécule, en même temps du chlore, du brome et de l'iode.

J'avais essayé de préparer de tels composés. Je pensais, en faisant réagir l'iode sur le chlorure stanneux, obtenir un chloroiodure stannique. J'ai montré (¹) qu'on ne pouvait ainsi préparer des sels renfermant du chlore et de

---

(¹) *Bull. Soc. chimique*, 3ᵉ série, t. XV, p. 1090; 1896.

l'iode. L'iode est bien absorbé par le chlorure stanneux, mais la réaction qui se produit donne naissance à du tétraiodure d'étain SnI^4 et à du trichlorure d'iode. On a, en effet,

$$3SnCl^2 + 7I^2 = 3SnI^4 + 2ICl^3.$$

Je continuais mes recherches sur ce sujet lorsque j'appris directement que l'étude de cette question était presque complètement achevée, bien qu'aucun Mémoire n'ait encore paru. Cette question devant faire partie d'un travail d'ensemble, je n'ai pas poussé plus avant mes recherches, me réservant de reprendre l'action du peroxyde d'azote sur les sels mixtes qu'on pourrait signaler.

CHAPITRE III.

SUR LES COMPOSÉS HALOGÉNÉS DU FER.

Le fer, en se combinant soit aux halogènes, soit, d'une façon générale, à des radicaux acides, est susceptible de donner naissance à deux séries de combinaisons qui ont été longuement étudiées et qui nous sont en général bien connues.

Les sels de fer au minimum, dans lesquels le ferrosum a tant de tendance à se transformer en groupement ferricum, ont par suite, dans maintes circonstances, une allure toute différente de celle des sels ferriques.

En particulier, les sels de fer au minimum jouissent de la curieuse propriété, lorsqu'ils sont dissous, d'absorber le bioxyde d'azote. Ce fait est connu depuis fort longtemps, et les travaux classiques de Peligot, repris plus récemment par M. Gay, tendent à prouver qu'on obtient là de véritables combinaisons.

Or cette propriété, qui paraît appartenir à tous les sels ferreux sans exception, n'appartient pas aux sels ferriques.

Cependant, M. Besson [1] a montré que le chlorure ferrique était capable de se combiner à l'oxyde nitrique. Il a constaté que ce gaz passant sur du chlorure de fer anhydre était absorbé en donnant naissance à une matière que l'eau décompose en dégageant le gaz absorbé. C'était là un fait isolé mais qui semblait différencier encore plus nettement le chlorure ferrique du chlorure ferreux.

Le même savant montra que le chlorure ferrique était susceptible aussi de fixer le peroxyde d'azote, en donnant encore un corps solide décomposable par l'eau, comme l'était la combinaison avec le bioxyde d'azote. Mais l'auteur ne poursuivit pas ses recherches sur ce sujet. Les analyses ne furent pas faites, et personne depuis ne reprit l'étude de ces composés à peine entrevus.

J'ai repris l'étude de l'action exercée par les oxydes d'azote sur les sels de fer.

Je diviserai cette étude en deux Parties. Dans la première Partie, j'étudierai l'action qu'exercent l'oxyde nitrique et le protoxyde d'azote sur les sels de fer à l'état solide.

Dans la deuxième Partie, j'étudierai l'action de l'oxyde nitrique sur les protosels de fer en solution.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DE L'OXYDE NITRIQUE.

ÉTUDE DU CHLORURE FERRIQUE.

Lorsque, dans un tube de verre bien desséché, contenant du perchlorure de fer anhydre et purifié par plusieurs su-

(1) Besson, *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 1012.

blimations, on fait passer un courant d'oxyde nitrique parfaitement sec, on remarque bientôt, si l'on opère à température ordinaire, que le chlorure ferrique se recouvre d'une poussière jaune brun. Si l'on élève la température jusque vers 60°, cette poussière jaune brun change de couleur et devient d'un rouge sombre. Puis, si l'on continue à chauffer progressivement, on voit bientôt distiller d'abondantes vapeurs, qui se condensent dans les parties froides en un composé jaunâtre. Si l'on vient à chauffer la partie du tube où s'est produite la condensation, le composé entre en fusion, dégage des bulles gazeuses et laisse comme résidu de belles lamelles nacrées d'un blanc bien franc. Si, enfin, on laisse refroidir, dans un courant d'oxyde nitrique, les lamelles blanches prennent, par refroidissement, une coloration rouge tout en conservant la même forme cristalline.

Les poudres jaune et rouge, obtenues à basse température, sont des composés de chlorure ferrique et d'oxyde nitrique; les lamelles blanches sont du chlorure ferreux; le composé qui se sublime est une combinaison de chlorure ferreux et de AzO; enfin les lamelles blanches prennent, par refroidissement, une coloration rouge, en absorbant une petite quantité de gaz.

ACTION A FROID.

Composé jaune brun.

Pour le préparer, on opère comme il suit :

Du perchlorure de fer bien pur et aussi divisé que possible est mis dans un flacon parfaitement desséché [1]. On

[1] Un des procédés les plus simples consiste à sublimer le chlorure ferrique dans un tube de verre communiquant avec le flacon où doit se faire l'absorption. On obtient ainsi le chlorure ferrique très divisé et l'on évite la manipulation de ce composé à l'air, ce qui introduit toujours une petite quantité d'eau.

y fait passer un courant d'acide carbonique pour en chasser complètement l'air. On le remplit ensuite d'oxyde d'azote qui a perdu toute trace d'humidité en parcourant une colonne de ponce sulfurique, longue de plus de 2^m. Comme l'absorption est extrêmement lente, le mieux est de prendre un flacon de grande capacité, fermé par un bouchon de caoutchouc, muni de deux robinets de verre. Dans ces conditions, après quelques heures, le contenu du flacon a déjà changé d'aspect. Les lamelles de chlorure ferrique se sont recouvertes d'une poudre brune; mais, avant que la transformation soit totale, il faut attendre plusieurs jours et même plusieurs semaines. Si l'on craint que la contenance du flacon ne permette pas la saturation, on fait à nouveau passer l'oxyde nitrique. Enfin, lorsque tout le chlorure est transformé, on chasse à nouveau l'excès de gaz, par un courant d'acide carbonique, et l'on recueille rapidement le produit formé, en évitant le plus possible toute trace d'humidité.

Le composé obtenu est, en effet, très hygrométrique, et la vapeur d'eau le décompose immédiatement en mettant de l'oxyde nitrique en liberté. Il en est de même lorsque ce corps est mis au contact de l'eau. La décomposition est totale et, du volume de gaz dégagé, on peut facilement déduire la composition centésimale du composé. Celle-ci est exprimée par la formule Fe^2Cl^6AzO. Dans toutes les analyses, le fer a été dosé par l'ammoniaque à l'état d'oxyde, le chlore à l'état de chlorure d'argent. Quant à l'azote, il a été dosé par calcination du composé au rouge, en présence de cuivre métallique.

Voici les résultats d'analyse :

Dosages de fer et de chlore.

				Pour 100.
I.	Poids de matière..	0,213		
	Fe^2O^3	0,097	Fe.............	31,87
	AgCl............	0,513	Cl...............	59,55

			Pour 100.
II. Poids de matière..	0,225		
Fe^2O^3	0,105	Fe..............	32,66
AgCl.............	0,550	Cl..............	60,45

La théorie indique :

Fe......... 31,81   Cl.......... 59,65

Dosages d'azote.

Poids de matière.		Volume observé.	Volume corrigé après absorption par SO^4Fe.	H.	T.	Az total.	Az p. 100.
I..	0,523	16^{cc},4	16^{cc},0	775^{mm}	13°	19,19	3,67
II..	0,538	17^{cc},9	17^{cc},6	775^{mm}	13°	21,08	3,92

La théorie indique :

Az............................... 3,97

Du reste, les volumes gazeux, dégagés par décomposition au contact de l'eau, conduisent aux mêmes résultats :

	Poids de matière.	AzO dégagé.	H.	T.	AzO pour 100.
I.....	0,325	20^{cc},3	758^{mm}	17°	7,99
II....	0,430	27^{cc},8	758^{mm}	17°	8,28

La théorie indique :

Az............................... 8,52

Le mode opératoire était le suivant :

Un poids déterminé de substance, était placé dans un tube de verre mince qu'on étirait ensuite à la lampe, après y avoir fait le vide. Il restait dans ce tube une pression H d'air, qu'on pouvait aisément mesurer. On déterminait également son volume extérieur. On en déduisait la quantité d'air qu'il pouvait renfermer. En brisant ce tube dans l'eau, sous une cloche graduée, on pouvait, après correction, avoir exactement le volume de gaz absorbé.

Le corps obtenu par voie sèche est amorphe. Je pensais qu'on pourrait sans doute l'obtenir à l'état cristallin, en opérant par voie de dissolution; mais le composé amorphe ne se dissout pas dans les solvants les plus employés, éther, alcool, alcool éthéré, chloroforme, sulfure de carbone, etc. Les uns le décomposent, comme l'éther, l'alcool éthéré, à la manière de l'eau. D'autres, comme le sulfure de carbone, sont sans action sur lui. Le benzène semble donner naissance à des produits plus complexes, comme cela arrive avec le chlorure ferrique lui-même. Si l'on dissout préalablement le chlorure ferrique et que dans la solution on fasse barboter de l'oxyde nitrique, il ne se produit aucune absorption.

Chauffé au contact de l'air, il se décompose en s'oxydant. Dans un courant ou une atmosphère d'oxyde nitrique, il donne naissance vers 60° à une combinaison moins riche en AzO. Cette même combinaison se produit lorsqu'on conserve pendant longtemps le composé $Fe^2Cl^6.AzO$. Mais cette transformation ne se produit sans doute que grâce à la présence de très petites quantités de vapeur d'eau, car le corps est inaltérable dans le vide, en présence d'acide sulfurique. Dans un tube parcouru par un courant de gaz bien sec (hydrogène ou acide carbonique), il n'est nullement altéré.

Quoiqu'on ne puisse jusqu'à présent obtenir ce composé à l'état cristallin, sa composition constante, son inaltérabilité dans le vide et dans l'air sec doivent le faire considérer comme une combinaison peu stable mais bien définie. Et si l'on ne peut l'obtenir cristallisé, il faut en chercher la cause, je crois, dans son facile dédoublement en ses constituants : bioxyde d'azote et chlorure ferrique.

Composé rouge.

Ce composé, plus stable et plus facile à préparer que le précédent, est un produit de sa décomposition sous l'action

de la chaleur ménagée. Il se forme régulièrement par l'action de l'oxyde nitrique sur le chlorure ferrique chauffé aux environs de 60°. La disposition la plus commode est de placer, comme précédemment, le chlorure ferrique dans un flacon de grande capacité et de le chauffer au bain-marie. L'absorption est beaucoup plus rapide qu'à froid. En plaçant 20gr environ de sel ferrique, dans un flacon de 1000cc, après deux ou trois jours, l'examen le plus attentif ne peut plus déceler de parcelle de chlorure inattaqué.

C'est un corps d'un rouge sombre que l'eau décompose comme le précédent. Il partage, du reste, avec lui, toutes ses propriétés. Toutefois, il résiste bien mieux à l'action de la chaleur, soit en vase clos, soit dans une atmosphère de gaz nitrique. On peut facilement le fondre en tube scellé sans le décomposer et, si le temps de chauffe est suffisant (huit à dix heures), la masse fondue présente nettement l'aspect cristallin.

Les analyses concordent et correspondent à la composition $2Fe^2Cl^6, AzO$. Elles ont été faites comme précédemment. En I je rapporte les dosages d'azote faits dans un tube à combustion; en II, les analyses faites en mesurant le volume gazeux dégagé au contact de l'eau.

Dosages de fer et de chlore.

			Pour 100.
I. Poids de matière.	0,211		
Fe^2O^3	0,098	Fe	32,51
AgCl	0,530	Cl	62,49
II. Poids de matière.			
Fe^2O^3	0,155	Fe	32,96
AgCl	0,382	Cl	62,23

La théorie indique

Fe	32,94
Cl	62,66

Dosages d'azote.

I.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé après l'absorption par SO^4Fe.	H.	T.	Az total.	Az p. 100.
I..	0,580	11cc,8	11cc,6	763	10°	13,86	2,39
II..	0,575	11cc,0	10cc,8	775	13°	11,78	2,05

La théorie exigerait

Az.................................... 2,05

II.

	Poids de matière.	AzO dégagé.	H.	T.	AzO pour 100.
		cc	mm	o	
I........	0,234	7,8	762	17	4,24
II........	0,413	16,0	764	17	4,96
III........	0,390	14,3	760	17	4,95

La théorie exigerait

AzO.................................. 4,40

ACTION A CHAUD.

Si l'on répète les expériences précédentes en plaçant le sel ferrique dans un tube de verre parcouru par un courant d'oxyde nitrique, et qu'on élève la température jusqu'à commencement de sublimation du chlorure, le tube, par suite des vapeurs de ce dernier, se colore en jaune. Puis, entraînées par le courant, ces vapeurs vont se condenser, dans les parties froides de l'appareil, en un corps jaune brun qui ressemble tellement aux oxychlorures de fer que, pendant longtemps, j'avais pensé que c'était là, en effet, un oxychlorure formé à la faveur de petites quantités d'eau. Cependant, comme dans toutes mes expériences, malgré le plus grand soin apporté à la dessiccation des appareils, il se formait encore en quantité plus ou moins

notable, je fus conduit à l'étudier et je pus facilement me convaincre que j'étais en présence d'un composé qui n'avait pas encore été décrit. En même temps que ce composé prend naissance, on peut remarquer dans le tube, même après la condensation complète des vapeurs de chlorure ferrique, une coloration jaune. Cette coloration est due à du chlorure de nitrosyle qui se produit dans la réaction. En recueillant le gaz à la sortie de l'appareil et en le faisant traverser par une dissolution alcaline, on peut facilement, dans cette solution, déceler le chlore et l'acide azoteux, provenant de la décomposition du chlorure de nitrosyle, d'après l'équation

$$AzOCl + 2MOH = MCl + AzO^2M + H^2O.$$

Le chlorure de nitrosyle se forme lui-même par réduction du chlorure ferrique;

$$Fe^2Cl^6 + 2AzO = Fe^2Cl^4 + 2AzOCl.$$

Cette réduction est très facile; il en résulte, au point de vue thermochimique, que la réaction doit être exothermique. Or, comme on a

$$Fe + Cl^2 = Fe\,Cl^2 + 82^{Cal},$$
$$Fe^2 + Cl^6 = Fe^2Cl^6 + 192^{Cal},$$

on en déduit facilement pour la chaleur de formation x du chlorure de nitrosyle, à partir du chlore et de l'oxyde nitrique,

$$AzO + Cl = AzOCl + x,$$

avec

$$x > 14.$$

Composé sublimable.

Le composé brun jaunâtre que j'ai signalé précédemment constitue une combinaison de chlorure ferreux et de bioxyde d'azote. Ce composé ne se forme pas par l'action du gaz nitrique sur le chlorure ferreux, mais seulement

lorsqu'on réduit le chlorure ferrique dans un courant de bioxyde d'azote. On l'obtient chaque fois qu'à température relativement élevée (température de volatilisation du chlorure ferrique) on fait passer l'oxyde nitrique sur le chlorure de fer. Mais, pour l'avoir en quantité notable, on doit distiller le chlorure ferrique dans le courant gazeux en prenant certaines précautions. Le rendement théorique aurait lieu si les vapeurs du chlorure ferrique trouvaient exactement la quantité de bioxyde d'azote nécessaire à leur réduction. Si c'est le bioxyde d'azote qui se trouve en excès, l'excès de gaz réagit sur le chlorure non utilisé et le transforme en chlorure ferreux qui, par une action ultérieure, ne peut plus être converti en le composé $2FeCl^2.AzO$. Si, au contraire, le courant gazeux est trop lent, il distille du chlorure ferrique qui se condense sans avoir subi de réaction. En général, il se condense le premier, tandis que la combinaison est entraînée plus en avant dans le tube, ce qui permet aisément de les séparer.

Comme ce composé ne se forme pas en partant du chlorure ferreux, la réaction qui lui donne naissance doit s'écrire

$$Fe^2Cl^6 + 3AzO = Fe^2Cl^4.AzO + 2AzOCl.$$

C'est une poudre qui, vue au microscope, n'apparaît pas cristallisée. Les analyses concordent toutes et conduisent à la formule indiquée $Fe^2Cl^4.AzO$.

Dosages de fer et d'azote.

I.	Poids de matière..	0,543		
	Fe^2O^3	0,305	Fe	39,40
	AgCl	1,100	Cl	50,09
II.	Poids de matière..	0,160		
	Fe^2O^3	0,091	Fe	39,81
	AgCl	0,320	Cl	49,46
III.	Poids de matière..	0,066		
	Fe^2O^3	0,037	Fe	39,24
	AgCl	0,133	Cl	49,83

La théorie indique

Fe.............. 39,48 Cl................ 50,00

Dosages d'azote.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé après absorption par SO^4Fe.	H.	T.	Az total.	Az p. 100.
		cc	cc	mm	o		
I...	0,520	22,5	21,9	766	14	25,85	4,97
II..	0,210	8,4	8,2	770	20	9,48	4,51
III.	0,276	12,5	12,0	756	16	14,28	5,18

La théorie indique

Az.......................... 4,93

Tous les dosages d'azote ont été faits en chauffant la substance dans un tube de verre et dosant l'azote en volume. On ne peut songer ici à mesurer le volume gazeux dégagé au contact de l'eau. L'eau, en effet, décompose bien ce composé en dégageant du bioxyde d'azote, mais tout le gaz absorbé ne se dégage pas; une partie reste dans la solution et oxyde partiellement le composé ferreux. Cependant, une autre partie du gaz reste dans la dissolution en combinaison avec le chlorure ferreux, mais je ne pense pas qu'on puisse admettre que cette combinaison est la même que celle existant à l'état solide. L'action est certainement plus complexe. Comme tous les composés que j'ai mentionnés, l'eau doit le décomposer en ses constituants et cela totalement :

$$Fe^2Cl^4.AzO + nH^2O = Fe^2Cl^4 \text{ diss.} + AzO,$$

puis la dissolution du sel ferreux au contact de l'oxyde nitrique absorbe ce gaz en plus ou moins grande quantité en prenant une teinte rougeâtre. En effet, cette manière de voir est confirmée par les faits suivants :

1° L'addition d'ammoniaque à la solution précipite du protoxyde de fer partiellement oxydé et qui, au bout de

très peu de temps, se transforme totalement en oxyde noir.

2° L'oxyde noir, mis dans le vide, dégage des bulles gazeuses constituées par de l'azote presque pur. C'est le même phénomène qu'offre l'oxyde de fer que précipite la potasse ou en général un alcali dans une solution nitreuse de protosel de fer.

On peut donc admettre que l'action de l'eau est la même que sur les composés précédents et que, si les résultats semblent différents, cela tient tout simplement à ce que les produits de décomposition réagissent dans la suite l'un sur l'autre. Du reste la vapeur d'eau en quantité extrêmement petite produit la même décomposition, ce qui rend le corps très pénible à manier au contact de l'air. Toutefois, si l'air était parfaitement desséché, le corps n'y éprouverait aucune décomposition. Le vide ne l'altère pas, on peut le conserver des mois entiers sans observer la moindre perte de poids. On peut même, par une méthode beaucoup plus délicate, en faire la démonstration d'une façon plus élégante. Il suffit de placer, dans un vase bien desséché, le composé en présence d'une dissolution sulfurique de métadiphénylène-amine. Les moindres traces de vapeurs nitreuses qui prendraient naissance seraient ainsi immédiatement décelées par la coloration bleue de l'acide sulfurique. Cette expérience est délicate, mais ne laisse aucun doute sur la stabilité de ce corps dans le vide.

Chauffé à l'air, le composé donne de l'oxyde de fer. Dans un courant de gaz nitrique, il donne du chlorure ferreux pur; mais celui-ci absorbe de nouveau le bioxyde d'azote, si, une fois la réduction terminée, on laisse refroidir dans le courant gazeux. Si à l'oxyde nitrique on substitue un gaz inerte, tel que l'acide carbonique, la décomposition se fait de la même manière. En tube scellé, on observe des phénomènes analogues.

Les dissolvants du chlorure ferrique agissent comme

l'eau en le dédoublant, et par suite ne permettent pas de l'obtenir par voie humide.

ÉTUDE DU CHLORURE FERREUX.

Les sels ferreux solides n'absorbent pas généralement l'oxyde nitrique; si quelques sels, comme le chlorure et le bromure peuvent en absorber de petites quantités, la propriété appartient à ce genre de sels et non plus au groupement ferreux.

Lorsque dans un tube parfaitement desséché et parcouru par un courant d'oxyde nitrique complètement exempt de vapeurs nitreuses, on introduit une nacelle contenant du protochlorure de fer anhydre, celui-ci ne change pas tout d'abord d'aspect, puis après un temps parfois assez long (plusieurs heures), il se colore légèrement en rouge en absorbant une petite quantité de gaz. L'expérience est assez délicate; elle ne réussit pas, en effet, si l'oxyde employé renferme du peroxyde d'azote, même en quantité très petite, ou de la vapeur d'eau en quantité notable. Dans ce cas, en effet, il se produit rapidement une coloration noire ou noirâtre. C'est la coloration qu'a observée Graham dans ses expériences. Elle est due, dans le cas où l'oxyde nitrique renferme des vapeurs nitreuses, à une combinaison de peroxyde d'azote et de chlorure ferreux. Si l'on se trouve en présence de vapeur d'eau, elle est rapidement absorbée par le chlorure ferreux et la coloration qui se produit est la coloration des solutions nitreuses de protosel de fer.

Pour faire l'expérience dans de bonnes conditions, le mieux est de préparer le chlorure ferreux par réduction du chlorure ferrique, au moyen de l'oxyde nitrique lui-même et dans le tube qui doit servir à l'absorption. La quantité de gaz absorbé, toujours très faible, est légèrement variable, mais en général, lorsqu'on chauffe en tube scellé

le produit obtenu après l'absorption, en présence de bioxyde d'azote, la teneur est toujours sensiblement la même. La température de chauffe a toujours été voisine de 300° et la durée de celle-ci a varié entre cinq et huit heures.

Les analyses conduisent à l'une des formules

$$5Fe^2Cl^4.AzO \quad \text{ou} \quad 6Fe^2Cl^4.AzO.$$

Dosages de fer et de chlore.

				Pour 100.
I.	Poids de matière..	0,327		
	Fe^2O^3...........	0,198	Fe...............	42,56
	AgCl............	0,719	Cl...............	64,37
II.	Poids de matière..	0,138		
	Fe^2O^3...........	0,085	Fe...............	43,10
	AgCl............	0,305	Cl...............	54,65

La théorie indique pour

$6Fe^2Cl^4.AzO$:	Fe........	43,24	Cl.......	54,82
$5Fe^2Cl^4.AzO$:	Fe........	43,07	Cl.......	54,62

Dosages d'azote.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume observé après absorption par SO^4Fe.	H.	T.	Az total.	Az p. 100.
		cc	cc	mm	o		
I..	0,730	7,3	7,2	765	18	8,30	1,13
II..	1,071	10,3	10,2	760	17	11,79	1,10
III..	2,875	27,2	27,2	763	18	31,51	1,09

La théorie indique pour

$6Fe^2Cl^4.AzO$:	Az...............	0,90
$5Fe^2Cl^4.AzO$:	Az...............	1,10

Le corps ainsi obtenu se conserve sans altération à l'air sec. Mis dans le vide, il n'éprouve aucune perte de poids. Il en résulte que l'on ne se trouve pas là en présence d'un simple phénomène de dissolution. Du reste, on verra par la suite que ce composé se distingue nettement du chlorure

ferreux pur. En effet, tandis que le chlorure ferreux absorbe des quantités assez grandes de peroxyde d'azote, le chlorure nitrosé est incapable de fixer ce gaz même en quantité très petite.

Ce chlorure nitrosé est beaucoup moins hygrométrique que le composé précédent. Mis au contact de l'eau, il dégage quelques bulles gazeuses (oxyde nitrique) et la dissolution rarement limpide est toujours plus ou moins rougeâtre. De cette solution les alcalis précipitent de l'oxyde noir de fer.

Comme, en absorbant le bioxyde d'azote, le chlorure ferreux conserve sa forme cristalline, il est difficile de savoir s'il est ou n'est pas cristallisé. Pour pouvoir trancher la question, il aurait fallu détruire l'édifice cristallin primitif en trouvant un dissolvant qui, par évaporation, laisse le produit inaltéré. Je n'ai pu trouver un tel solvant. L'éther, l'éther de pétrole, l'alcool, le benzène le décomposent en produits qui paraissent parfois complexes et proviennent de l'action qu'exercent ultérieurement, les uns sur les autres, le solvant et les produits immédiats de la décomposition; je veux dire : le sel ferreux et l'oxyde nitrique.

ÉTUDE DES BROMURES DE FER.

En opérant comme sur le chlorure on peut constater que :

1° L'oxyde nitrique ne se fixe pas à froid sur le bromure de fer;

2° A température suffisamment élevée le bromure ferrique est réduit à l'état de bromure ferreux.

La réaction est tout à fait comparable à celle que l'on observe avec le chlorure :

$$Fe^2Br^6 + 2AzO = Fe^2Br^4 + 2AzO\,Br.$$

Après réduction du bromure ferrique, le bromure ferreux qui a pris naissance est susceptible de se combiner

à l'oxyde nitrique. Lorsque la réduction s'opère dans un tube de verre, et que, cette réduction terminée, on laisse refroidir le bromure ferreux dans ce courant gazeux, celui-ci, tout en conservant son aspect, prend une coloration rougeâtre. L'absorption est très faible, comme le montrent les analyses.

Dosages d'azote.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé après absorption par SO^4Fe.	H.	T.	Az total.	Az p. 100.
I..	2,226	$10^{cc},9$	$10^{cc},6$	756^{mm}	17°	12,18	0,54
II..	2,525	$12^{cc},3$	$12^{cc},3$	759^{mm}	18°	14,16	0,56

Ces analyses conduisent à assigner au corps la même formule qu'au composé chloré, c'est-à-dire une molécule d'oxyde nitrique pour 5 ou 6 molécules Fe^2Br^4 de bromure ferreux. La théorie indique pour

$6Fe^2Br^4.AzO$ .... 0,53 } d'azote.
$5Fe^2Br^4.AzO$ .... 0,64 }

Il est, en effet, difficile, pour une si faible teneur en bioxyde d'azote, de déterminer exactement la formule de la combinaison. Je pensais même de prime abord que c'était sans doute un simple phénomène de dissolution. Il n'en est rien. Le composé paraît être bien défini ou résulter tout au moins d'une absorption gazeuse incomplète, qui, si elle était totale, pourrait donner naissance à un nouveau corps plus riche en oxyde nitrique. En effet, comme le composé de chlorure, ce composé nitrosé est inaltérable dans l'air sec, et le vide, même après un temps très long, ne lui fait pas perdre trace de gaz.

Comme je l'ai dit précédemment, le bromure ferreux absorbe l'oxyde nitrique sans modifier sa structure cristalline et, par suite, comme pour le chlorure, je n'ai pu déterminer si le composé nitrosé était ou n'était pas cristallisé.

Du reste, tous ces composés à faible teneur en oxyde

d'azote se différencient des sels ferreux purs par leur façon d'agir lorsqu'on les soumet à l'action du peroxyde d'azote bien sec : les composés nitrosés ne sont pas altérés à froid et donnent, à température suffisamment élevée, de l'oxyde de fer; les sels ferreux purs réagissent à froid avec formation de composés nitrés.

2° ACTION DU PEROXYDE D'AZOTE.

SELS FERRIQUES.

ÉTUDE DU CHLORURE DE FER.

Le chlorure de fer, préparé par l'action du chlore sur le fer métallique et purifié par sublimation, absorbe à froid le peroxyde d'azote, comme le fait le chlorure de bismuth, pour donner naissance à un chlorure nitré. Il est nécessaire, pour obtenir ce composé, que le peroxyde d'azote soit parfaitement desséché. Sans cela, le chlorure ferrique se liquéfie superficiellement pour donner naissance à une matière qui dissout de grandes quantités de vapeurs nitreuses. Lorsque les conditions de l'expérience sont bonnes, on obtient une poudre jaune brun, très homogène, extrêmement déliquescente et complètement destructible par l'eau en chlorure ferrique et peroxyde d'azote.

A l'air sec, même après un temps très long, il est inaltérable. Il est insoluble dans le sulfure de carbone. L'éther anhydre le décompose avec dégagement gazeux. La solution renferme de l'acide azoteux et il se dépose un précipité blanchâtre soluble dans l'eau. Cette solution aqueuse précipite par les alcalis de l'oxyde de fer. L'alcool anhydre se comporte de même, mais la décomposition s'opère sans laisser un résidu insoluble. Le benzène réagit d'une façon qui paraît plus complète : il se colore lentement en jaune en même temps que le composé se transforme en une masse noirâtre. Le chloroforme ne le dissout pas. Une chaleur même ménagée (50°) le décompose en donnant des produits d'oxydation (oxychlorures).

La composition de ce composé a été déterminée par synthèse et par analyse :

Synthèse.

I. Poids de matière		1,326
Augmentation du poids après	2 heures...	0,326
	4 » ...	0,372
	6 » ...	0,372
AzO^2 correspondant à l'absorption maxima		21,98
II. Poids de matière		1,213
Augmentation du poids après	2 heures...	0,302
	4 » ...	0,331
	6 » ...	0,331
AzO^2 correspondant à l'absorption maxima AzO....		21,43
III. Poids de matière		1,525
Augmentation du poids après	2 heures...	0,415
	4 » ...	0,435
	6 » ...	0,435
AzO^2 correspondant à l'absorption maxima AzO^2...		21,75

La théorie indique

$$AzO^2 = 22,00$$

pour la formule

$$Fe^2Cl^6.2AzO^2.$$

Analyses d'azote. — Les analyses ont été faites par les deux méthodes que j'ai constamment employées, dosage de l'azote en volume, et dosage de l'acide azoteux provenant de la décomposition au contact de l'eau.

Dosages d'azote en volume.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé après absorption par SO^4Fe.	H.	T.	Az total.	Az p. 100.
		cc					
I...	0,314	17,8	17,0	762	17°	19,70	6,46
II..	0,139	8,2	8,0	768	16°	9,37	6,74
III..	0,616	35,0	34,7	764	16°	40,46	6,56

La théorie indique

$$Az = 6,71.$$

Dosage d'acide azoteux.

La dissolution de MnO^4K était telle que 1^{cc} correspondait à $0^{mgr},81$ d'anhydride azoteux Az^2O^3.

La matière était projetée dans un flacon fermé renfermant une lessive de soude, et rempli au préalable d'hydrogène. Le précipité qui prenait naissance était ensuite dissous dans l'acide sulfurique. Le mode opératoire était le suivant. On ajoutait un excès de permanganate de potasse, puis ensuite une dissolution équivalente d'acide oxalique jusqu'à décoloration :

	Poids de matière.	Volumes de permanganate décolorés.	Az^2O^3.	AzO^2.	AzO^2 pour 100.
		cc			
I......	0,115	12,5	10,1	24,50	21,30
II.....	0,172	19,0	15,4	37,34	22,29
III....	0,135	15,0	12,2	29,50	21,85

La théorie exigerait

$$AzO^2 = 22,00.$$

Dosages de fer et de chlore.

	gr		Pour 100.
I. Poids de matière..	0,088		
Fe^2O^3	0,034	Fe..............	27,04
II. Poids de matière..	0,250		
Fe^2O^3	0,099	Fe..............	27,06
III. Poids de matière..	0,088		
AgCl.............	0,184	Cl..............	50,56

La théorie indique

Fe................	26,79	Cl....	50,95

Le chlorure ferrique nitré n'est pas cristallisé comme la combinaison correspondante de bismuth. Sous l'action

de la chaleur vers 450°-500°, il est complètement converti en oxyde de fer.

Le bromure ferrique ne donne pas naissance, comme le composé chloré, à un dérivé nitré, mais à température peu élevée il perd du brome et se transforme vers 300° en oxyde de fer amorphe.

SELS FERREUX.

Tandis que les sels ferreux dissous s'emparent avec la plus grande facilité de l'oxygène libre ou combiné les sels solides résistent beaucoup mieux, en l'absence de vapeur d'eau, à l'action des oxydants. C'est ainsi que le chlorure et le bromure ferreux absorbent à froid le peroxyde d'azote sans s'oxyder, en donnant naissance à des sels halogénés nitrés.

Préparation des sels ferreux nitrés. — Une quantité connue de sel est placée dans une nacelle qu'on introduit dans un tube de verre parcouru par un courant de vapeurs nitreuses. Il faut que tout l'appareil soit bien exempt d'humidité. Dans ce cas l'absorption, d'abord très rapide, est terminée après quelques heures. Les composés ainsi obtenus renferment alors, pour quatre atomes de fer, une molécule de peroxyde d'azote. Si cependant il y avait dans l'appareil de petites quantités de vapeur d'eau, on trouverait une absorption plus grande. On pourrait alors constater qu'il se dégage de l'appareil des gaz renfermant du chlore ou du brome. La vapeur d'eau a eu pour rôle de dissoudre une petite quantité de sel ferreux; le peroxyde d'azote a donné naissance à de l'acide azotique, au contact du sel ferreux dissous, et par cette solution il a été absorbé en proportion notable. De là vient l'augmentation de poids observée. Mais si l'on substitue au courant d'hypoazotide un courant d'un gaz inerte, tel que l'acide carbonique, ou si l'on fait le vide dans l'appareil, la solution perd son gaz et l'absorption paraît alors plus faible.

CHLORURE NITRÉ.

$2Fe^2Cl^4.AzO^2$.

Le chlorure nitré est une substance noire possédant la même structure cristalline que le chlorure dont il dérive. La coloration noire, signalée par Graham ([1]), que prend le chlorure ferreux au contact d'une atmosphère de bioxyde d'azote, est due certainement à la formation du chlorure nitré produit grâce à de petites quantités de vapeurs nitreuses dans l'atmosphère gazeuse.

La composition de cette substance a été déterminée par synthèse et par analyse.

Synthèse.

I. Poids de matière 0,348

Augmentation de poids après	3 heures	0,018
	6 »	0,060
	7 »	0,060

AzO^2 correspondant à l'absorption maxima 14,70

II. Poids de matière 1,237

Augmentation de poids après	3 heures	0,065	8 heures	0,215
	4 »	0,096	9 »	0,230
	6 »	0,175	10 »	0,230

AzO^2 correspondant à l'absorption maxima 15,67

III. Poids de matière 1,326

Augmentation de poids après	3 heures	0,064	8 heures	0,245
	4 »	0,087	9 »	0,245
	6 »	0,195		

AzO^2 correspondant à l'absorption maxima 15,64

La théorie indique

AzO^2 15,33

([1]) *Phil. Mag. Ann.*, t. IV, p. 266 et 331.

Analyse.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé après l'absorption par SO^4Fe.	H.	T.	Az. total.	Az. p. 100.
I..	0,562	$21^{cc},8$	$21^{cc},6$	756^{mm}	16°	24,92	4,43
II..	0,471	$18^{cc},3$	$17^{cc},8$	753^{mm}	15°	20,48	4,34

La théorie indique

Az 4,66

BROMURE NITRÉ.

$2Fe^2Br^4.AzO^2$.

Composé noir analogue au chlorure, conservant la même forme que le bromure ferreux qui a servi à sa préparation. Sa composition a été déterminée comme celle du chlorure.

Synthèse.

I. Poids de matière.................. 0,965

Augmentation de poids après				
	3 heures....	0,043	14 heures....	0,087
	4 »	0,057	15 »	0,097
	8 »	0,078	20 »	0,097

AzO^2 correspondant à l'absorption maxima..... 9,22

II. Poids de matière.................. 0,823

Augmentation de poids après				
	3 heures....	0,047	9 heures....	0,088
	5 »	0,065		
	8 »	0,088		

AzO^2 correspondant à l'absorption maxima..... 9,65

III. Poids de matière.................. 0,431

Augmentation de poids après				
	2 heures....	0,029	6 heures....	0,045
	4 »	0,036		
	5 »	0,045		

AzO^2 correspondant à l'absorption maxima..... 9,45

La théorie exigerait

AzO^2 9,62

Analyses.

	Poids de matière.	Volume observé.	Volume corrigé après l'absorption par SO^4Fe.	H.	T.	Az. total.	Az. p. 100.
I.	0,592	$14^{cc},3$	$14^{cc},2$	753^{mm}	15°	16,34	2,76
II.	0,624	$16^{cc},4$	$16^{cc},3$	753^{mm}	15°	18,75	3,00

La théorie exigerait

Az 3,07

Le chlorure et le bromure nitrés sont inaltérables dans l'air sec; ils ne subissent aucune perte de poids dans le vide. Comme le chlorure de bismuth et le chlorure de fer (chlorure ferrique) nitrés, ils sont, dans la plupart des réactions, susceptibles de se dédoubler en chlorure (ou bromure) et peroxyde d'azote. En particulier, ils donnent naissance, avec l'eau, à des dissolutions rougeâtres et, dans ces solutions, les alcalis précipitent de l'oxyde noir de fer.

DEUXIÈME PARTIE.

Nous avons vu, dans la première partie de ce Chapitre, que certains sels ferreux solides étaient susceptibles de fixer des quantités plus ou moins grandes d'oxyde nitrique. Cette absorption, en particulier, se produit soit avec le chlorure, soit avec le bromure, tandis qu'avec d'autres sels, comme le sulfate, par exemple, il n'y a pas d'absorption.

Tous les sels ferreux dissous, au contraire, absorbent l'oxyde nitrique en donnant naissance à des solutions noirâtres qui ont été étudiées par Peligot et plus récemment par M. Gay (¹).

(¹) J'emprunte au Travail de M. Gay la liste bibliographique des

D'après les recherches de M. Gay (*loc. cit.*), cette absorption est d'une molécule d'oxyde nitrique pour deux atomes de fer, au-dessus de 12°,5 ; et de deux molécules gazeuses pour trois atomes de fer, au-dessous de cette température. Ses expériences, qui ont porté sur le chlorure, le sulfate, et le sulfate ammoniacal, tendirent à prouver qu'on obtenait à l'état dissous des composés bien définis ayant une tension de dissociation à la température ordinaire. Cet auteur, du reste, ne fut pas plus heureux que ses devanciers et ne parvint pas à obtenir de composé solide. Par évaporation des solutions ferreuses, dans une atmosphère de AzO, il se dépose bien des cristaux noirs, mais ces cristaux ne renferment que des traces d'oxyde nitrique.

Graham (*loc. cit.*), qui, bien avant M. Gay, avait opéré en solution alcoolique, avait constaté que l'oxyde nitrique était également absorbé par le chlorure ferreux. Il avait même montré que l'absorption était plus grande qu'en solution aqueuse et qu'un atome de fer était suscep-

---

publications parues sur ce sujet ou sur des sujets s'y rattachant directement :

Humboldt et Vauquelin, *Bibliothèque britannique*, Genève, t. XX, p. 29 (1802).

Davy, *Recherches chimiques et philosophiques, principalement sur l'oxyde nitreux ou l'air nitreux déphlogistiqué* (de Priestley) *et sa respiration*. 1 vol. in-8. Londres, Johnson (1800).

Peligot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XIV, p. 17 (1833).

Bussy-Lecanu, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XXX, p. 20 (1825).

Desbassayns de Richemont, *Lettre à l'Académie des Sciences* (27 avril 1835).

Jacquelain, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. VII, p. 194 (1843).

Lanssen, *J. Prakt. Chem.*, t. LXXII, p. 50.—*Jahresber.*, p. 305 (1861).

Kalle et Prukarts, *Ann. Zeitschrift*, t. I, p. 24. — *Jahresber.*, p. 305 (1861).

Graham, *Phil. Magazine Annals*, t. IV, p. 266 et 231.

Carius, *Ann. Pharm.*, t. XCIV, p. 138.

Enfin le travail de M. Gay lui-même :

Gay, *Thèse de Doctorat* (1885). Gauthier-Villars, Paris.

tible d'absorber une molécule de bioxyde d'azote. Du reste, tout le gaz se dégageait, soit par évaporation dans le vide, soit par concentration spontanée, en abandonnant la liqueur à la température ambiante.

Les expériences que j'ai effectuées ont eu pour résultat de montrer que :

1° Tous les sels ferreux, sans exception, jouissent de la même propriété d'absorber l'oxyde nitrique en solution aqueuse;

2° Tous les sels ferreux conservent cette propriété lorsqu'on substitue à l'eau un autre solvant;

3° L'absorption n'est pas la même pour tous les sels ferreux.

I. — TOUS LES SELS FERREUX EN SOLUTION AQUEUSE ABSORBENT L'OXYDE NITRIQUE.

Les expériences ont porté sur les chlorate, perchlorate, bromure, bromate, iodure,

Sulfite, hyposulfite, hyposulfate.

Tous ces sels absorbent le bioxyde d'azote.

II. — LES SELS FERREUX EN SOLUTION QUELCONQUE ABSORBENT L'OXYDE NITRIQUE.

L'absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux dissous dans différents solvants est un point important à connaître. En effet, lorsqu'on prend la solution aqueuse d'un sel et qu'on la fait évaporer, soit dans le vide, soit par tout autre moyen, celle-ci abandonne le sel ferreux, en général bien cristallisé, sous forme d'hydrate. On est ainsi conduit à admettre que, dans les solutions aqueuses, les sels ferreux se trouvent non pas à l'état anhydre mais en combinaison avec l'eau. Il en résulte que l'absorption d'oxyde nitrique pourrait être déterminée par l'existence de l'hydrate à l'état dissous.

J'ai donc été amené à rechercher si l'absorption se produit en substituant à l'eau d'autres solvants.

J'ai repris l'expérience de Graham, et j'ai pu vérifier qu'en solution alcoolique le chlorure, le bromure et l'iodure absorbaient l'oxyde nitrique.

A l'alcool j'ai substitué l'éther. Les expériences faites sur le chlorure et sur le bromure ont montré que l'absorption se produisait encore.

Cependant ces expériences ne sauraient être décisives. En effet, Graham a montré (*loc. cit.*) que le chlorure ferreux était susceptible d'absorber la vapeur d'alcool aussi bien que la vapeur d'eau. De plus, les solutions de chlorure ou de bromure laissent par évaporation un sirop dans lequel on peut aisément déceler de petits cristaux très nets. Ces cristaux ne représentent pas le sel ferreux primitivement dissous. L'analyse de ces cristaux n'a pas été faite. Leur séparation est difficile. Il est probable que ce sont là des combinaisons analogues aux hydrates, l'eau y étant remplacée par l'alcool.

Si le solvant employé est l'éther, on remarque des phénomènes semblables. Par évaporation, la liqueur se prend en un sirop extrêmement épais. Si l'on opère sur le chlorure ou le bromure, on peut apercevoir, soit à la surface, soit dans la masse elle-même, des cristaux parfois assez volumineux, que le microscope montre être des prismes d'un rouge vif formant des macles, et représentant vraisemblablement des combinaisons doubles d'éther avec le sel halogéné [1].

L'éther et l'alcool ne permettant pas de résoudre la question, j'ai remplacé ces deux solvants par l'acide acétique. L'acide employé cristallisait à 16°,25 et par suite

[1] Tous ces composés bien cristallisés ne sauraient trouver place ici. Ils appartiennent à des séries de sels doubles, tout à fait différentes et dont je poursuis l'étude.

se trouvait dans un état de pureté suffisant pour les expériences.

L'absorption de l'oxyde nitrique se produit en solution acétique. L'acide acétique, par évaporation, laisse le sel ferreux anhydre inaltéré.

Le bromure d'éthylène employé comme solvant se comporte en tous points comme l'acide acétique.

De ces expériences on peut conclure que l'absorption a lieu même lorsque le solvant employé n'est pas susceptible de contracter une combinaison avec le sel dissous.

III. — L'ABSORPTION N'EST PAS LA MÊME POUR TOUS LES SELS FERREUX.

La loi donnée par M. Gay n'est pas générale, comme il résulte des expériences suivantes :

SOLVANT EMPLOYÉ : EAU.

CHLORURE.

Les mesures ont été faites par M. Gay (*loc. cit.*); je rapporterai simplement la moyenne des absorptions observées :

		Moyennes		
de 4° à 12°	pour 28 fer.	9,74	pour 100.	34,78
» 16° à 22°	»	7,5	»	26,78
» 25°	»	5,4	»	18,92

BROMURE.

Les absorptions ont été déterminées en poids et en volume.

Absorption en poids.

Un certain poids de bromure était dissous dans une quantité d'eau bouillie, variable suivant l'expérience. On ajoutait, à la solution, de la limaille de fer qui, par une ébullition prolongée, ramenait au minimum les traces de

persel ayant pu prendre naissance pendant la dissolution. Cette dissolution s'effectuait dans une fiole à fond plat. Dans cette fiole, un tube, plongeant dans le liquide, servait à conduire un courant de gaz inerte (CO^2 ou de préférence H); un autre tube, servant de dégagement, était étiré à la lampe et pénétrait dans le tube latéral d'un laveur à boule. Ce laveur était soigneusement taré. On le remplissait avec la solution ferreuse en évitant complètement l'accès de l'air. A cet effet, l'orifice inférieur du tube amenant le gaz dans la fiole à fond plat était amené au-dessus du niveau du liquide, tandis que l'autre tube était plongé dans la solution. Après avoir chassé complètement l'air de l'appareil, on faisait passer lentement le bioxyde d'azote. Celui-ci était en partie absorbé tandis que l'excès, entraînant un peu de vapeur d'eau, traversait des tubes en U remplis de ponce sulfurique et préalablement tarés.

On pouvait ainsi déduire facilement la quantité de gaz absorbé.

On recueillait ensuite le contenu du laveur et, sur une portion connue de la solution, on dosait le fer à l'état d'oxyde. ce qui donnait aisément la concentration de la liqueur.

Expériences au-dessous de 10° (*température* 6°).

I.	Poids de fer dissous.........	0,3795	
	Concentration de la liqueur..	0,75	pour 100
	Absorption.................	0,136	
II.	Poids de fer dissous.........	0,497	
	Concentration de la liqueur..	0,6	pour 100
	Absorption.................	0,174	

Ces absorptions correspondent à la formule

$$3Fe^2Br^4, 4AzO.$$

On a, en effet :

Absorption pour 100 de fer. I.	Absorption pour 100 de fer. II.	Calculée pour la formule.
35,1	35,0	35,7

Expériences au-dessus de 10° (10°-12°).

I. Poids de fer dissous..........	1,484	
Concentration de la liqueur..	2,5	pour 100
Absorption.................	0,4045	
II. Poids de matière............	0,623	
Concentration de la liqueur..	1,25	pour 100
Absorption.................	0,1655	

Si nous calculons l'absorption pour 100 de fer, nous trouvons

I.	II.
27,2	26,6

L'absorption, calculée pour la formule Fe^2Br^4, AzO, donne 26,8.

Absorption en volume.

Dans une éprouvette graduée, reposant sur la cuve à mercure, on introduisait un certain volume d'une solution de bromure ferreux renfermant un poids déterminé de fer. A l'aide d'une deuxième éprouvette graduée, on y faisait passer un volume de bioxyde d'azote connu. Le gaz était préparé par l'action de l'acide azotique sur le mercure. L'attaque du cuivre par l'acide azotique donne, en effet, non seulement du protoxyde d'azote comme impureté, mais encore de l'azote dont on ne peut se débarrasser.

Je rapporterai mes expériences.

I. 2^{cc} d'une solution renfermant $5^{gr},978$ de fer pour 100^{cc} ont absorbé 30^{cc} de bioxyde d'azote à la température de 6°.

II. $9^{cc},1$ de la même solution ont absorbé 97^{cc} de gaz à la température de 10°.

III. $2^{cc},8$ de la même solution ont absorbé 53^{cc} à — 5°.

IV. Le même volume de solution a absorbé, à 6°, 45^{cc}.

V. $3^{cc},5$ d'une solution renfermant $5^{gr},978$ de fer pour 100^{cc} ont absorbé $38^{cc},3$ à 11°.

VI. $3^{cc},7$ de la même solution ont absorbé, à 8°, 47^{cc}.

VII. $2^{cc},3$ » » » 25^{cc}.

VIII. $4^{cc},1$ d'une solution renfermant $5^{gr},978$ de fer ont absorbé 55^{cc} à 2°.
IX. $3^{cc},5$ de la même solution ont absorbé 38,9 à 8°.
X. $2^{cc},9$ de la même solution à 10°, $29^{cc},9$.
XI. 3^{cc} de la même solution à la même température ont absorbé $29^{cc},5$.
XII. 2^{cc} de la même solution à 6°, ont absorbé $36^{cc},5$.
XIII. $1^{cc},5$ d'une solution renfermant $59^{gr},978$ ont absorbé $25^{cc},5$ à 4°.
XIV. $3^{cc},5$ de la même solution ont absorbé, à $20^{o},5$, $22^{cc},7$.
XV. $3^{cc},5$ » » 4°, $50^{cc},7$.
XVI. $2^{cc},5$ » » 7°, 41^{cc}.

Si l'on cherche les différentes teneurs en AzO pour 100 de fer, on trouve

I....	33,64	à 6°	VII..	24,44	à 8°	XIII..	38,13	à 4°
II...	23,91	à 10	VIII.	34,17	à 2	XIV..	15,43	à 20,5
III...	42,45	à −5	IX...	24,93	à 8	XV...	34,49	à 4
IV...	36,04	à 6	X....	23,20	à 10	XVI..	36,78	à 7
V....	24,57	à 11	XI...	22,05	à 10			
VI...	28,49	à 8	XII..	41,02	à 0			

	Moyennes.
Entre -5° et 0°	$41^{cc},73$
0 et 7	35,87
8 et 11	24,90
à 20,5	15,43

De ces nombreuses déterminations on peut déduire que le bromure ferreux ne suit pas exactement la loi de M. Gay. Pour observer des absorptions aussi élevées que celles qui se produisent avec le chlorure il faut opérer avec le bromure à température plus basse; en particulier, tandis qu'avec le chlorure la teneur en bioxyde d'azote correspond encore à la formule $3Fe^2Cl^4.4AzO$ à 12°, pour observer une absorption correspondant à cette formule avec le bromure il faut opérer à une température comprise entre 0° et 7° environ. Tandis que vers 20° le chlorure absorbe une quantité de gaz correspondant à 26 pour

100 ($Fe^2Cl^4.AzO$), le bromure n'absorbe, à 20°,5, qu'une quantité correspondant à 15 pour 100 de fer.

Avec l'iodure nous trouverons des résultats analogues.

IODURE.

Même mode opératoire que précédemment.

Les absorptions ont seulement été faites en volume.

I. $12^{cc},2$ d'une solution contenant $3^{gr},171$ de fer pour 100^{cc} ont absorbé, à 16°, 58^{cc}.

II. $9^{cc},6$ de la même solution ont absorbé, à 13°, 45^{cc}.

III. $8^{cc},5$ d'une solution contenant $2^{gr},926$ de fer pour 100^{cc} ont absorbé, à −3°, 36^{cc}.

IV. $5^{cc},8$ de la même solution ont absorbé 19^{cc} à 18°.

V. $8^{cc},3$ » » 37^{cc} à 13°.

Si l'on cherche les différentes teneurs en AzO pour 100 de fer, on trouve

I...	18,29 à 16°	IV..	17,41 à 18°
II..	19,82 à 13	V...	20,43 à 13
III.	20,62 à −3		

Il est à remarquer pour l'iodure que la température influe peu sur l'absorption du bioxyde d'azote. La formule

$$5Fe^2I^4.4AzO$$

donnerait pour 100 de fer

$$AzO = 21,4.$$

SOLVANT EMPLOYÉ : ALCOOL ABSOLU.

CHLORURE.

Les absorptions ont été déterminées en volume.

I. $12^{cc},2$ d'une solution renfermant $4^{gr},6$ pour 1000^{cc} ont absorbé $21^{cc},5$ à la température de 17°.

II. $12^{cc},5$ de la même solution ont absorbé $23^{cc},4$ à la température de 15°.

Ce qui donne pour 100 en AzO :

I.......	51,37	à	17°	II......	54,57	à	15°

La formule de Graham

$$Fe^2Cl^4.2AzO$$

exigerait 53,57.

BROMURE.

I. $11^{cc},2$ d'une solution contenant $8^{gr},89$ pour 1000^{cc} ont absorbé 21^{cc} à 170°.
II. $16^{cc},5$ de la même solution ont absorbé, à 18°, 28^{cc} de gaz.
III. $11^{cc},3$ » à 13°, $24^{cc},5$ »
IV. 8^{cc} d'une solution renfermant $3^{gr},11$ pour 100^{cc} ont absorbé à 16°, 52^{cc}.
V. $4^{cc},8$ de la même solution ont absorbé, à 12°, 47^{cc}.
VI. 8^{cc} » à 15°, 54^{cc}.
VII. 5^{cc} » à 14°, 44^{cc}.

En cherchant la teneur pour 100 de fer en oxyde nitrique, on trouve

I.....	28,33	à	17°	V....	42,24	à	12°
II.....	25,59	à	18°	VI.....	29,06	à	15°
III.....	35,52	à	13°	VII.....	37,94	à	14°
IV.....	28,02	à	16°				

A la même température le bromure ferreux absorbe moins d'oxyde nitrique que le chlorure.

IODURE.

Les absorptions ont été déterminées en volume.

I. 8^{cc} d'une solution contenant 1,925 pour 100^{cc} ont absorbé, à 15°, 23^{cc} de gaz.
II. $9^{cc},1$ de la même solution ont absorbé 26^{cc} à 21°.
III. 9^{cc} » 27^{cc} à 12°.

Ce qui donne, pour 100 de fer, AzO :

I......	20,00	à	15°	III....	20,89	à	12°
II......	19,95	à	21°				

Nous pouvons faire ici la même remarque que précédemment. L'absorption est à peu près indépendante de la température.

Remarque. — Tous les volumes gazeux ont été mesurés à 0° et sous la pression de 760^{mm} de Hg. Pour déterminer exactement les volumes non absorbés, la lecture de ceux-ci a été faite sous la pression de 760^{mm}, augmentée de la pression de tension maxima du solvant. Cette tension négligeable pour l'eau ne l'est plus pour l'alcool.

REMARQUE SUR L'ABSORPTION DE L'OXYDE NITRIQUE PAR LES SELS FERREUX.

De toutes les expériences qui précèdent nous pouvons tirer, je crois, quelques conclusions générales relativement à l'absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux.

Les sels ferriques ne peuvent pas donner naissance à des dissolutions nitreuses. Il s'ensuit que l'absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux est déterminée seulement par la *molécule ferreuse*. C'est là un fait acquis à la Science depuis fort longtemps.

Puisque tous les sels ferreux absorbent le bioxyde d'azote, ce que ne font pas en général les autres sels, il est naturel d'admettre que, dans les sels ferreux, c'est le fer qui communique à la molécule cette propriété.

La loi de M. Gay voudrait que *la quantité de bioxyde absorbée par les sels de protoxyde de fer soit indépendante du genre du sel, du degré de dilution de la solution et proportionnelle au poids de fer au minimum qu'elle contient*, cette quantité variant avec la température et avec la pression.

Or on sait que, lorsque dans une molécule s'accumulent plusieurs fonctions, ces fonctions ne conservent pas leur valeur propre. Les propriétés de ces fonctions sont légèrement modifiées, et cette modification est due au voisinage de fonctions différentes dans la même molécule.

Le groupement ferreux, quel qu'il soit, absorbe le bioxyde d'azote, mais cette absorption peut être fonction des autres radicaux existant dans la même molécule.

L'expérience a prouvé que, pour un même solvant, l'absorption était moindre pour le bromure que pour le chlorure, moindre aussi pour l'iodure que pour le bromure, ce que l'on peut énoncer plus simplement en disant que, pour les sels halogénés, l'absorption est d'autant plus petite que le poids atomique de l'halogène est plus élevé.

De plus, en employant des solvants susceptibles de réagir chimiquement sur les sels, eau, éther alcool, les absorptions ne sont pas forcément identiques et peuvent prendre des valeurs très différentes.

Seulement pour un même solvant, à moins encore que celui-ci ne réagisse sur le sel dissous différemment suivant la concentration de la liqueur, le volume gazeux absorbé doit être proportionnel à la quantité de fer dissoute.

La loi de M. Gay peut donc ainsi être modifiée :

1° *Dans une solution de sel ferreux, l'absorption du bioxyde d'azote est en général proportionnelle à la quantité de fer dissous;*

2° *La quantité de gaz absorbé peut dépendre du genre de sel dissous;*

3° *Elle dépend également du solvant;*

4° *Elle est fonction de la température et de la pression.*

Il reste maintenant à expliquer pourquoi cette absorption ne se produit qu'en solution, quel que soit le solvant. C'est là chose fort difficile. Comme la propriété d'absorber l'oxyde nitrique appartient à tous les sels en solution et que ces mêmes sels solides se comportent tout différemment, il faut chercher dans le fait même de la dissolution la cause de cette absorption (¹).

(¹) M. Gay a cherché, mais sans y réussir, à préparer le sel ferreux nitreux à l'état solide, par évaporation spontanée, dans une atmosphère

V. Meyer (1), ayant répété les expériences de Nilson et de Pettermann, relatives à la densité de vapeur du chlorure ferreux, a trouvé pour cette densité les nombres 6,67 et 6,38. Ces nombres, compris entre ceux qu'exigent les formules $FeCl^2$(4,39) et Fe^2Cl^4(8,78), tendent à faire considérer le chlorure ferreux comme correspondant à basse température à la formule Fe^2Cl^4. J'ai pensé qu'on *pourrait expliquer l'absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux dissous en admettant pour ceux-ci la formule* FeR^2; mais ce n'est là qu'une hypothèse.

Je n'ai pas pu en effet cryoscoper les dissolutions de sels ferreux (chlorure, bromure). Ces sels se prêtent fort mal à ce genre d'expériences. L'acide acétique dissout bien le chlorure et le bromure, mais la quantité maximum de sels dissous est si petite que l'abaissement de température qui en résulte ne peut fournir aucune donnée précise; le chlorure d'éthylène, le benzène se comportent comme l'acide acétique. Le phénol ne les dissout pas à froid et réagit à température peu élevée, en prenant une coloration noire.

CHAPITRE IV.

Dans ce Chapitre, j'ai réuni quelques réactions dont je poursuis l'étude et se rattachant aux sujets précédemment

de bioxyde d'azote sec, d'une solution saturée préparée à la température ambiante. « Pour cela, sous une cloche pleine de bioxyde d'azote et contenant de l'acide sulfurique et de la potasse, j'ai introduit par un tube à robinet, dans un cristallisoir disposé à l'avance, une solution récemment préparée à la température ambiante de sel ferreux nitreux, et j'ai abandonné à l'évaporation spontanée. J'ai bien obtenu ainsi au bout de quelques jours des cristaux de même aspect que ceux obtenus par refroidissement; mais ils ne contenaient pas plus de bioxyde d'azote que ceux-ci. Il faut donc conclure que les solutions ferreuses en cristallisant laissent dégager la presque totalité du bioxyde d'azote qu'elles avaient absorbé. »

(1) *D. Chem. G.*, t. XVII, p. 1335.

traités. Je consacrerai quelques lignes : 1° à l'action oxydante que le peroxyde d'azote exerce sur quelques chlorures, bromures et iodures métalliques; 2° à l'action que l'oxyde nitrique exerce sur le chlorure chromique et l'acide chlorochromique, action qui paraît du reste fort complexe.

ACTION OXYDANTE DU PEROXYDE D'AZOTE.

J'ai montré en étudiant les sels de bismuth que le peroxyde d'azote avait un pouvoir oxydant comparable à celui de l'air atmosphérique, mais quelquefois supérieur.

C'est ainsi qu'il est susceptible d'oxyder un certain nombre de sels halogénés inaltérables dans les mêmes conditions, à l'air.

SELS DE ZINC ET DE CADMIUM.

Les chlorures de zinc, de cadmium ne sont pas oxydés au rouge naissant par l'hypoazotide.

Le bromure de zinc se comporte comme le chlorure; mais le bromure de cadmium, qui distille dans un courant de vapeurs nitreuses, perd des traces de brome lorsqu'on le chauffe à température plus élevée.

Les iodures sont au contraire oxydés dès la température ordinaire avec mise en liberté d'iode et formation d'oxyde. Les réactions sont du reste exothermiques.

En effet, on a pour le zinc :

$$\begin{aligned} ZnI^2 + AzO^2 = ZnO + AzO + I^2 \text{ solide} &+ 86,4 \\ -21,6 + 2,6 &- 49,2 \\ &+ 19^{Cal},2 \end{aligned}$$

et pour le cadmium :

$$\begin{aligned} CdI^2 + AzO^2 = CdO + AzO + I^2 \text{ solide} &+ 66,4 \\ -21,6 + 2,6 &- 45,0 \\ &+ 2^{Cal},4. \end{aligned}$$

SELS DE PLOMB.

Le chlorure et le bromure de plomb ne sont pas attaqués par le peroxyde d'azote à température ordinaire. A température de fusion, après avoir maintenu la chauffe pendant plusieurs heures, on peut cependant constater que la masse fondue n'est plus totalement soluble dans l'eau : il s'est formé une petite quantité d'oxysels.

L'iodure, au contraire, comme celui de cadmium, comme celui de zinc, est attaqué dès la température ordinaire avec formation d'oxyde de plomb et mise en liberté d'iode. Cependant la réaction n'est pas exothermique; on a, en effet,

$$PbI^2 + AzO^2 = PbO + AzO + I^2 + 51 - 21,6 + 2,6 - 42 \\ - 10^{Cal}.$$

SELS D'ANTIMOINE : SbR^3.

Le chlorure et le bromure perdent déjà aux environs de leur point de fusion du chlore ou du brome. Mais, même en opérant à température très élevée, au rouge, par exemple, on ne peut pas convertir totalement ces sels en oxydes. Les oxysels qui prennent naissance sont très stables.

L'iodure est converti au rouge naissant en oxyde bien cristallisé en longues aiguilles prismatiques (fleurs argentines d'antimoine).

La réaction est, du reste, très exothermique.

$$2SbI^3 + 3AzO^2 = Sb^2O^3 + 3AzO + 3I^2 \text{ solide} \\ + 167,4 - 3 + 21,6 + 3 \times 2,6 - 2 \times 29,8 \\ + 52^{Cal},0.$$

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR LE CHLORURE CHROMIQUE ET L'ACIDE CHLOROCHROMIQUE.

Je dirai quelques mots seulement sur cette action qui paraît fort intéressante.

Lorsque sur le chlorure chromique, placé dans un tube de verre, on fait passer à température ordinaire un courant d'oxyde nitrique, il ne se produit aucune réaction. Si l'on élève progressivement la température, on peut atteindre le rouge naissant sans observer grand changement. Mais, vers cette température et surtout à température plus élevée encore, le chlorure chromique se transforme presque totalement en oxyde de chrome, dans ce cas parfaitement cristallisé, comme on l'obtient en général lorsqu'on fait passer de l'acide chlorochromique dans un tube convenablement chauffé.

Toutefois, tout le chlorure chromique n'est pas transformé en oxyde de chrome, une partie est entraînée par le courant gazeux et se dépose dans le tube sous forme d'une poudre noire soluble dans l'eau. Cette poudre noire que je n'ai jamais pu préparer en quantité notable était hygrométrique et renfermait du chlore.

L'acide chlorochromique réagit sur l'oxyde nitrique beaucoup plus énergiquement que ne le fait l'acide chromique. On obtient ainsi une poudre noire répandant l'odeur de chlore, très hygrométrique, soluble dans l'eau. La solution renferme de l'acide chromique. L'ammoniaque en précipite de l'oxyde de chrome, et l'on peut facilement déceler le chrome à l'odeur. Il en résulte que ce composé paraît être un chlorochromate d'oxyde de chrome. Jusqu'à présent, je n'ai pas réussi à le préparer dans un état suffisant de pureté pour qu'il donne à l'analyse des nombres constants. En particulier, sa teneur en chlore varie considérablement. Celle-ci va en diminuant au fur et à mesure que va en augmentant le nombre des dissolutions et des évaporations successives.

J'espère continuer ces recherches et compléter celles du présent travail tout entier en m'efforçant de préparer d'autres dérivés nitrosés ou nitrés dans l'espoir de les utiliser comme source soit de bioxyde d'azote, soit de peroxyde d'azote.

J'espère aussi pouvoir compléter l'étude de l'absorption de l'oxyde nitrique par les sels de fer en étudiant parallèlement les sels appartenant à la même série et d'étendre cette étude aux sels chromeux eux-mêmes, dont la manipulation si difficile à l'air atmosphérique semble promettre des résultats intéressants.

CHAPITRE V.

Je décrirai pour terminer les appareils dont je me suis servi au cours de mes recherches.

Les dérivés nitrosés que j'ai préparés n'étant pas tous cristallisés, j'ai pensé qu'il était presque indispensable de multiplier les expériences ayant pour but de montrer qu'ils étaient bien des *espèces chimiques*.

La *fig.* 1 représente un appareil qui m'a servi à constater l'inaltérabilité des dérivés nitrosés dans le vide et sous des pressions quelconques d'oxyde nitrique.

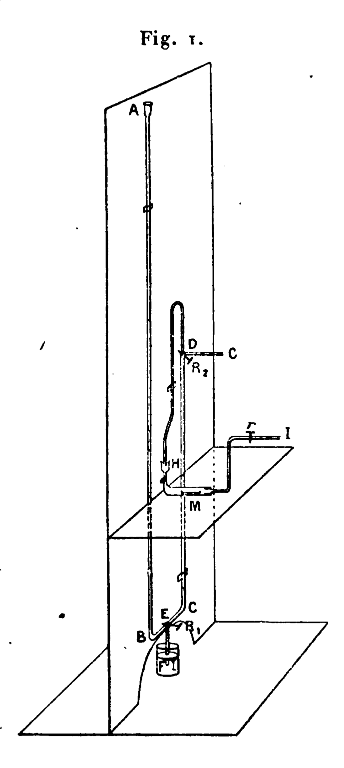
Cet appareil est formé d'un manomètre à air libre ABCD, muni d'un robinet à trois voies à sa partie inférieure et communiquant avec un récipient destiné à recevoir le chlorure nitrosé à étudier. En H, les deux parties de l'appareil sont reliées par un bouchage à l'émeri. Pour éviter les fuites, la partie servant de goulot est surmontée d'un petit entonnoir destiné à recevoir du mercure. Le tube CD est calibré et porte une échelle.

Pour constater que le composé est inaltérable dans le vide, voici comme il convient d'opérer :

L'extrémité EF plongeant dans un verre contenant du mercure et le robinet R_1 établissant la communication FECD, on place le robinet R_2 de façon que CD, DG, DH communiquent. Le robinet *r* étant fermé, on fait le vide dans l'appareil, au préalable parfaitement sec et contenant en M le composé à l'étude. Il suffit, pour cela,

de faire communiquer la branche DG avec une trompe. On note le niveau du mercure dans la branche GD et l'on peut constater que, si l'appareil ne perd pas, le niveau se maintient constant.

Fig. 1.



Cet appareil nous permet encore de vérifier, en présence du composé, la loi de Mariotte pour des pressions supérieures ou inférieures à la pression atmosphérique. Cette vérification, l'appareil étant plein de AzO, a été faite pour des pressions variant de 2^{mm} à 2 atmosphères.

La loi de Mariotte étant vérifiée, entre ces limites, on ne peut admettre l'existence de composés dissociables et ne pouvant, par suite, exister qu'entre certains intervalles de pression.

Vérification de la loi de Mariotte. — Les communications AB, CD, MI étant établies, on verse en A un peu de mercure. Le niveau du mercure est le même dans les deux branches. On ferme le robinet R_2. On a ainsi un volume V d'air sous la pression atmosphérique H. On ajoute de nouveau du mercure en A. Il s'établit une différence de niveau h en même temps que le mercure s'élève dans la branche CD de n divisions. En appelant v le volume d'une division, on a un volume de gaz $V - nv$ sous la pression $H + h$. Or, d'après la loi de Mariotte, on a

$$(V - nv)(H + h) = VH.$$

Supposons que tout l'appareil maintenant soit plein de bioxyde d'azote, que le dérivé nitrosé soit placé en A, que la différence de niveau du mercure soit de h_1 et que le mercure dans la branche CD se trouve à la division o, le volume gazeux ayant une certaine valeur V_1; que, dans une deuxième expérience, on observe une différence de niveau h_2, et que le mercure soit à la division n_2, on aura, H étant la pression atmosphérique,

$$\begin{aligned} V_1(H + h_1) &= (V_1 - n_2 v)(H + h_2) = (V_1 - n_3 v)(H + h_3) \\ &= (V_1 - n_p v)(H + h_p). \end{aligned}$$

C'est ce que l'expérience vérifie.

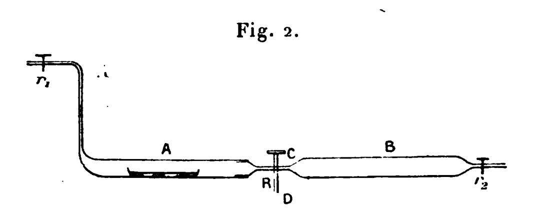
L'appareil (*fig.* 2) représente une disposition commode pour constater l'inaltérabilité des composés nitrés.

Il se compose de deux tubes cylindriques reliés entre eux par un robinet à trois voies. L'un de ces tubes est destiné à recevoir la substance; l'autre permet de prélever dans l'atmosphère AB un volume gazeux pour l'analyse.

Si les composés soumis à l'essai ont subi la moindre décomposition, on doit retrouver en B une petite quantité de peroxyde d'azote que l'on peut déceler aisément en décomposant celui-ci par l'eau et cherchant dans la liqueur l'acide azoteux au moyen du permanganate de potasse.

On peut encore plus élégamment enduire la surface intérieure du tube B d'une solution sulfurique de sulfate de diphénylèneamine. Dans ces conditions, les moindres traces de vapeurs nitreuses sont décelées par la coloration bleue de la paroi du tube B.

Fig. 2.



Si, au lieu de placer en A un chlorure nitré, on le remplaçait par un dérivé nitrosé, on pourrait, avec ce même appareil, constater qu'il ne subit aucune décomposition. En effet, il suffirait de faire le vide en A ou de le remplir d'un gaz inerte. Si la partie B de l'appareil est pleine d'air sec, en faisant communiquer AB, l'oxyde nitrique de A, rencontrant l'oxygène nécessaire à son oxydation, se transforme en hypoazotide qu'on peut déceler comme précédemment.

CONCLUSIONS.

Les conclusions qu'on peut tirer des nombreuses expériences que je viens de signaler sont très nettes.

I. Le bioxyde d'azote est susceptible de se combiner directement à certains sels métalliques halogénés pour donner naissance à une classe nouvelle de composés : les composés nitrosés, composés que j'ai obtenus les uns amorphes, les autres cristallisés et qui sans doute seraient tous susceptibles de prendre la forme cristalline, si le plus grand nombre des agents chimiques ou physiques ne tendaient à les dédoubler en leurs constituants, sel halogéné et oxyde nitrique, ceux-ci pouvant réagir dans la suite l'un sur l'autre.

C'est ainsi que l'eau, les solvants les plus usuels, la chaleur, les dédoublent avec une extrême facilité; mais ils sont inaltérables dans le vide et se conservent indéfiniment à l'air sec.

J'ai pu préparer les composés suivants :

$$2Fe^2Cl^6.AzO,$$
$$Fe^2Cl^6.AzO,$$
$$Fe^2Cl^4.AzO,$$
$$5 \text{ ou } 6Fe^2Cl^4.AzO, \qquad 5 \text{ (ou 6) } Fe^2Br^4.AzO.$$

II. Le peroxyde d'azote est susceptible comme le bioxyde de donner naissance, à froid, à des composés doubles, dont les propriétés sont parallèles à celles des dérivés nitrosés.

J'ai ainsi obtenu les chlorures et bromures nitrés suivants :

$$BiCl^3.AzO^2,$$
$$SnCl^4.AzO^2,$$
$$Fe^2Cl^6.2AzO^2,$$
$$2Fe^2Cl^4.AzO^2, \qquad 2Fe^2Br^4.AzO^2.$$

Par l'action de la chaleur, le chlorure d'étain nitré donne naissance au chlorure double de Hampe

$$SnCl^4.4AzOCl.$$

III. Le peroxyde d'azote en solution ne réagit pas comme il réagit en opérant par voie sèche et se comporte comme un oxydant.

Les sels d'étain en solution chloroformique donnent naissance à des substances amorphes à formule complexe :

$$3SnCl^4.SnOCl^2.Az^2O^5,$$
$$3SnOBr^2.SnO^2.Az^2O^5,$$
$$4SnO^2.Az^2O^5 + 4H^2O,$$

qu'on peut envisager comme des azotates chlorés (ou bromés) *dans la base*.

Le composé chloré, sous l'action de la chaleur, donne le chlorure double $3SnCl^4.4AzOCl$.

IV. L'oxyde nitrique, vis-à-vis des chlorures et bromures, joue le rôle de corps réducteur et enlève l'halogène, grâce sans doute à la formation des composés oxychlorés et oxybromés d'azote.

C'est ainsi que l'oxyde nitrique réduit le chlorure et le bromure ferrique à basse température.

V. Le peroxyde d'azote, vis-à-vis des chlorures et bromures, joue le rôle de corps oxydant, et l'oxydation se produit souvent avec les iodures dès la température ordinaire; l'iode est alors mis en liberté.

En particulier les sels de bismuth donnent naissance à des composés extrêmement simples. Le chlorure donne l'oxychlorure $BiOCl$, le bromure, l'oxybromure $BiOBr$, corps qu'on obtient encore soit par l'action de l'air, soit par l'action de l'eau. L'iodure donne naissance à l'oxyde, et cette action, différente de celle exercée par l'air atmosphérique, permet de considérer le peroxyde d'azote comme ayant des propriétés oxydantes comparables à celles de l'air, mais encore plus nettement accentuées.

VI. L'absorption de l'oxyde nitrique par les sels de fer au minimum n'est pas régie par la loi de M. Gay. Elle dépend non seulement de la température et de la pression, mais encore du solvant et du genre du sel dissous.

Les expériences faites sur la série des chlorure, bromure et iodure montrent que l'absorption est d'autant moindre que le poids de l'halogène est plus élevé, ou, ce qui revient au même, est d'autant moindre que la teneur centésimale en fer de la molécule est plus petite.

Enfin, la formule du chlorure ferreux devant être considérée comme étant Fe^2Cl^4 à basse température, j'ai supposé que tous les sels ferreux solides en général pouvaient renfermer le groupement ferrosum $[Fe=Fe]^{IV}$, tandis qu'en solution, comme à température élevée, le fer

pouvait être considéré, dans les sels ferreux, comme jouant le rôle d'un élément bivalent.

La différence de constitution des sels ferreux solides et des sels ferreux dissous pourrait alors expliquer leur manière d'être différente vis-à-vis de l'oxyde nitrique.

LES ÉCARTS APPARENTS DE LA LOI DE HOOKE. POINÇONS ET COUTEAUX DE PENDULES. CHAINES. — VIS CALANTES;

PAR M. MARCEL BRILLOUIN.

Je me propose d'établir par des raisonnements simples et généraux une propriété importante découverte par Herz en 1882, étudiée depuis par M. Boussinesq, dans ses *Applications des potentiels à l'étude des déformations, etc.*, et d'en préciser la portée : l'application de la loi élémentaire de Hooke conduit à des déformations locales qui ne croissent pas proportionnellement à la force totale, lorsque la surface d'appui varie.

En passant, j'aurai quelques mots à dire des études de M. Auérbach sur la dureté.

1. Considérons un corps élastique dont les déformations élémentaires sont liées linéairement aux forces élastiques (loi de Hooke). Les équations de l'équilibre intérieur ne sont linéaires que si les déplacements relatifs de tous les points sont petits : *si les déplacements relatifs ne sont pas tous très petits, la loi de Hooke peut paraître violée dans la comparaison de la force appliquée au corps et du déplacement du point d'application.* C'est ce qui arrive pour les fils (problème de l'élastique d'Euler) et dans l'expérience de S'Gravesande. Il en est peut être de même dans des cas en apparence plus simples, comme dans la traction d'un fil avec formation d'une striction

temporaire. Ces écarts, très intéressants pour les applications et pour les échanges d'équilibre, n'atteignent pas la loi élémentaire.

2. Supposons maintenant que les déplacements relatifs de tous les points du corps soient petits, et les équations de l'équilibre intérieur linéaires. Les intégrations relatives au corps sont étendues au volume *initial* du corps, volume qui est le même, quel que soit le système de forces agissant sur le corps. Comparons les effets produits sur ce corps par l'action de deux systèmes de forces superficielles différentes, les forces extérieures par unité de masse étant les mêmes.

Toutes les équations étant linéaires sont encore satisfaites quand on multiplie les forces et les déplacements par un même coefficient numérique. L'excès $u = u_1 - ku_2$ des déplacements dus à un premier système de forces (1) sur k fois ceux que produit un second système (2) est encore une solution due à l'application de l'excès des forces 1 sur k fois les forces 2, $X = X_1 - kX_2$, à la surface, les forces extérieures par unité de masse étant supposées nulles.

L'énergie interne due à cette déformation $\mathcal{E}$ [1], toujours positive, est, comme on sait, égale à l'intégrale superficielle ayant pour éléments $uX + vY + wZ$,

$$(1) \qquad \iiint \mathcal{E}\, dV = \iint (uX + vY + wZ)\, dS.$$

Si le second membre de cette équation est nul, le premier l'est aussi; et, comme l'intégrale est composée d'éléments dont aucun ne peut être négatif, tous les éléments $\mathcal{E}$ sont nuls séparément. On a alors dans tout l'intérieur du corps

$$\mathcal{E} = 0.$$

---

[1] En langage thermodynamique, $\mathcal{E}$ est le potentiel thermodynamique interne du corps déformé.

3. L'expression de l'énergie est la somme d'un certain nombre de carrés dont chacun est une combinaison linéaire des six déformations, dilatations et glissements [1]. J'ai insisté ailleurs sur le fait que les déformations déterminent toujours les forces, mais que l'inverse peut ne pas être exact [2].

A titre d'exemple, l'énergie d'un corps cubique est

$$\mathcal{E} = A(D_3 + D_2 + D_3)^2 + B(D_1^2 + D_2^2 + D_3^2) + C(G_1^2 + G_2^2 + G_3^2),$$

en appelant A, B, C des coefficients non négatifs, $D_1, \ldots$, $G_1, \ldots$ les dilatations et les glissements, rapportés aux faces du cube.

Supposons que B soit nul : pour des forces données, les glissements et la dilatation cubique sont seuls définis; mais les différences $D_1 - D_2$, $D_1 - D_3$ des dilatations linéaires sont indéterminées; par conséquent, sur une face quelconque parallèle à une arête du cube, le glissement parallèle à cette arête est indéterminé (cela se voit de suite par les changements de coordonnées : LAMÉ, *Élasticité*, 4e Leçon, p. 46).

Supposons que, B étant positif, C soit nul; alors ce sont les trois glissements dans les faces du cube qui sont indéterminés.

L'élévation de température et l'accroissement de distance agissant dans le même sens, *en général*, c'est par *dilatation* que les coefficients de glissement s'annuleront (sauf pour la glace).

Ici, les déformations déterminent toujours l'énergie, mais l'énergie peut ne dépendre que d'une partie des dé-

---

(1) Pour l'éther girostatique, dilatation cubique et trois rotations celles-ci entrant au même titre dans l'éther isotrope, mais d'une manière indépendante si l'éther est anisotrope. Mêmes remarques générales au sujet des cas exceptionnels où une rotation peut être indéterminée.

(2) *Annales de l'École Normale supérieure*, 1890; *Comptes rendus*, 1890.

formations, du changement de volume seul dans les fluides, de cinq combinaisons linéaires des six déformations dans les cristaux. Supposons qu'il en soit ainsi ; l'équation $\mathcal{E} = 0$ montre qu'alors cinq (ou moins) des déformations élémentaires, dues au premier groupe de forces $(X_1, \ldots)$, sont identiques à k fois celles dues au second groupe $(X_2, \ldots)$, mais qu'il reste une déformation élémentaire indéterminée en tous les points du corps.

Il est clair que les conditions superficielles qui achèvent de définir le problème sont d'ordre géométrique, et qu'il ne suffit pas de donner les trois composantes de la force en chaque point de la surface : il faut y joindre une condition géométrique, au moins dans certaines régions. Sans entrer dans cette discussion actuellement, je remarquerai seulement que l'introduction de cette condition géométrique superficielle ne peut fixer que l'identité de forme extérieure sous l'influence des deux systèmes X_1 et kX_2, complétés; l'indétermination intérieure de l'une des déformations ne pourrait être levée que par une condition géométrique étendue à tout le volume [1].

A moins d'ajouter à la distribution des forces en chaque point de la surface une (ou plusieurs) liaisons géométriques, *il peut arriver que le déplacement relatif des points de la surface du corps soit dans une certaine mesure indéterminé; suivant les repères que l'on choisira, suivant des circonstances non contrôlées de mise en charge ou de décharge, le déplacement pourra changer.*

4. Or ce fait peut très bien se produire pour les solides industriels qui ne sont pas réellement homogènes, mais résultent de la juxtaposition en tous sens d'un grand nombre d'éléments cristallisés (ou, du moins, ayant une structure) reliés par un ciment.

---

[1] Indifférente au point de vue exclusivement mécanique, cette déformation pourrait se révéler au point de vue optique, par exemple dans les cristaux transparents.

Il suffit que l'un des éléments, le ciment, par exemple, possède cette indétermination élémentaire, pour qu'elle apparaisse dans les résultats d'ensemble; quelque petite que soit la proportion du ciment, si certains glissements de celui-ci sont indéterminés, les déformations de l'ensemble le seront aussi. On ne peut donc pas s'en rapporter à l'analyse chimique et regarder l'indétermination observée comme appartenant au corps principal, à celui qui donne son nom à la matière industrielle étudiée. Dans tous les procédés métallurgiques, le ciment est plus fusible que le corps principal, plus susceptible de se ramollir; selon toute vraisemblance, le ciment cède à des forces qui ne modifient pas l'élasticité du corps principal; les coefficients d'élasticité appartiennent au corps principal, les viscosités et déformations irréversibles au ciment; c'est par rapport au ciment que ces dernières doivent être classées. Pour éviter les déformations permanentes et n'avoir que des déformations réversibles, il faut choisir un ciment aussi peu fusible que possible, ou du moins à point de fusion élevé et bien défini.

Ces réserves étaient nécessaires pour bien établir la signification des résultats qui suivent.

5. *Théorèmes généraux.* — Occupons-nous maintenant de l'intégrale superficielle de l'équation (1), et examinons dans quels cas elle est nulle.

Considérons d'abord le cas classique :

Les forces élémentaires sont données partout où les déplacements superficiels correspondants ne sont pas donnés;

Les déplacements sont donnés partout où les forces superficielles correspondantes ne sont pas données.

Là où les forces X_1, X_2 ne sont pas définies, on impose dans les deux cas des déplacements proportionnels; là où les déplacements u_1, u_2, ne sont pas définis, on impose dans les deux cas des forces *distribuées de la même*

manière, sur la même étendue superficielle, et proportionnelles.

En tout point de la surface, on a donc par superposition, soit

$$u = u_1 - ku_2 = 0, \quad \ldots, \quad \ldots,$$

soit

$$X = X_1 - kX_2 = 0, \quad \ldots \quad \ldots$$

Lorsque ces conditions sont réalisées, l'énergie de la différence est nulle partout d'après l'équation (1); l'énergie de la déformation 1 est dans chaque élément de volume égale à k^2 fois l'énergie de la déformation 2.

Sous réserve des explications du numéro précédent, je je dirai alors que la distribution de la déformation est la même.

6. Toutefois, en général, on n'est pas maître de la distribution des forces élastiques, mais seulement de leur résultante et de leur couple résultant. Examinons donc le cas suivant qui se rapproche davantage des conditions réalisables. Les forces sont appliquées au corps élastique par l'intermédiaire de mâchoires indéformables; les mâchoires ont les six libertés des solides invariables, translation et rotation; si nous supposons les mâchoires soudées au corps élastique et limitées à des arêtes vives, les déplacements de tous les points de la surface du corps élastique soumis aux actions de la mâchoire sont définis par la même rotation et la même translation.

Immobilisons l'une des mâchoires (0); les déplacements très petits sont donnés d'un point quelconque xyz d'une autre (1) par

$$(2) \qquad \left\{ \begin{aligned} u_1 &= U_1 + R_1 y - Q_1 z, \\ v_1 &= V_1 + P_1 z - R_1 x, \\ w_1 &= W_1 + Q_1 x - P_1 y, \end{aligned} \right.$$

$U_1 V_1 W_1$ étant la translation de la mâchoire, $P_1 Q_1 R_1$ sa rotation. Dans l'intégrale superficielle, cette mâchoire

donne les termes tels que

$$U_1 \iint X\,dS \quad \text{et} \quad R_1 \iint (xY - yX)\,dS.$$

Soit donc $\mathfrak{X}_1\,\mathfrak{Y}_1\,\mathfrak{Z}_1$ la résultante des forces appliquées à cette mâchoire, et $\mathfrak{L}_1\,\mathfrak{M}_1\,\mathfrak{N}_1$ le couple résultant (compté par rapport à la mâchoire immobile); la partie correspondante de l'intégrale superficielle dans la première déformation est

$$U_1 \mathfrak{X}_1 + V_1 \mathfrak{Y}_1 + W_1 \mathfrak{Z}_1 + P_1 \mathfrak{L}_1 + Q_1 \mathfrak{M}_1 + R_1 \mathfrak{N}_1.$$

Considérons maintenant la seconde déformation et formons l'énergie qui correspond à l'excès de la déformation 1 sur k fois la déformation 2; nous aurons pour la partie de l'intégrale superficielle qui correspond à la mâchoire mobile

$$(3) \qquad U\mathfrak{X} + V\mathfrak{Y} + W\mathfrak{Z} + P\mathfrak{L} + Q\mathfrak{M} + R\mathfrak{N},$$

en posant

$U = U_1 - kU_2$, $X = X_1 - kX_2$, $\mathfrak{X} = \mathfrak{X}_1 - k\mathfrak{X}_2$, $P = P_1 - kP_2$,
............., ..., ..., ...

7. Cette expression (3) est certainement nulle si chacun des termes est nul séparément. Exemples :

I. Tous les déplacements de la mâchoire sont imposés; ils sont k fois plus grands dans la déformation 1 que dans la déformation 2 :

$$U = V = W = P = Q = R = 0.$$

II. La force et le couple résultant sont imposés; ils sont k fois plus grands dans la déformation 1 que dans la déformation 2,

$$\mathfrak{X} = \mathfrak{Y} = \mathfrak{Z} = \mathfrak{L} = \mathfrak{M} = \mathfrak{N} = 0.$$

III. Une partie des déplacements est imposée comme dans I, et toutes les autres forces comme dans II, avec le

même coefficient k. Mêmes conditions pour toutes les autres mâchoires, avec le même coefficient k. Hors des mâchoires, les forces superficielles sont nulles.

Dans tous ces cas, la déformation est complètement définie par les déplacements d'ensemble et les forces totales exercées par les mâchoires; la déformation 1 est k fois la déformation 2.

La répartition des forces est entièrement définie dans chaque mâchoire.

8. Toutes ces conditions sont-elles remplies ordinairement dans les expériences? Il est facile de reconnaître que non.

Lorsque les actions sont exercées au moyen de poids, il est très rare que l'on prenne soin de déterminer les couples, ou les rotations correspondantes; on se contente le plus souvent d'annuler les couples *par symétrie;* mais cette symétrie n'est jamais parfaite, et quand les déplacements latéraux de la mâchoire ne sont pas définis, on ne peut pas affirmer que les couples donneront dans l'intégrale superficielle un terme toujours nul ou négligeable. En fait la déformation au point de vue analytique est indéterminée, faute de définition suffisante des actions superficielles : une infinité de déformations sont possibles, mais certaines d'entre elles sont stables, les autres instables, et la stabilité dépend de la grandeur des forces mises en jeu : l'exemple le plus connu est celui de la poutre comprimée par les deux bouts; mais on traite d'ordinaire, sans les distinguer suffisamment, deux cas très différents :

1° Poutre chargée par un poids dont les déplacements latéraux sont libres : c'est celui dont je parle; l'échange des stabilités, à partir d'une certaine charge, se produit même avec des déplacements petits et les équations linéaires.

2° Poutre comprimée en bout sans déplacement trans-

versal ni rotation des extrémités (les appuis sont maintenus par des glissières). Les petits déplacements sont entièrement définis; l'échange des stabilités de la forme rectiligne et de la forme infléchie ne se produit que si l'on tient compte des grands déplacements possibles de la région moyenne, avec équations non linéaires.

9. Nous avons décrit les mâchoires comme *soudées* au corps. Il n'en est généralement pas ainsi, le plus souvent les mâchoires sont fortement serrées; on laisse de côté la déformation initiale produite par ce serrage, et on ne s'occupe que de la déformation consécutive; mais de cet usage peut résulter une certaine indépendance entre les mouvements de la mâchoire et ceux des points du solide élastique.

L'action initiale exercée par la mâchoire est une pression normale à peu près uniforme sur la surface serrée. Supposons que de l'application des forces extérieures résulte une tension en certains points; c'est ce qui arrive dans toutes les expériences de flexion avec encastrement dans un étau. Si des forces tangentielles sont en même temps mises en jeu le long des mâchoires, ces forces sont croissantes avec l'effort; la tension, croissante aussi, se soustrait de la pression initiale, et par accroissement de l'effort il arrivera un moment où le rapport croissant de la force tangentielle à la pression normale de la mâchoire dépassera le coefficient de frottement. A partir de ce moment des glissements locaux seront possibles dans une partie de l'étau; la déformation aura une partie irréversible, croissante avec l'effort; mais ce sera là un phénomène purement apparent, tenant au mauvais encastrement, variable avec le serrage initial de l'étau, et *disparaissant entièrement par suppression des forces et desserrage de l'étau.* Dans ce cas le déplacement de l'étau est bien celui d'un solide, mais, les déplacements des points du solide en contact devenant différents de ceux de l'étau, on n'a

plus le droit de poser pour les points de la surface du corps élastique

$$u = U + Ry - Qz, \quad \ldots$$

et, par conséquent, de faire la suite de la transformation.

10. Supposons maintenant que les forces tangentielles mises en jeu par la déformation soient très petites ou nulles; aux points où la déformation produit une tension, la pression initiale de la mâchoire diminue; tant que cette pression reste positive, le corps élastique et la mâchoire restent en contact; les points contigus ont le même déplacement; la déformation totale croît proportionnellement à la force totale.

Mais si la pression devient nulle en certains points, la mâchoire et le corps élastique se séparent normalement en ces points-là; une zone qui au début de la déformation faisait partie de la surface d'application des forces entre dans le domaine des forces nulles; et cette zone grandit à mesure que la force totale augmente. A partir de ce moment, la distribution superficielle des forces change progressivement; il en est de même de l'ensemble de la déformation; la déformation d'ensemble cesse de croître proportionnellement à la force; il semble que la loi de Hooke cesse de s'appliquer; mais ce n'est qu'un phénomène apparent, non élémentaire, tenant à une variation progressive des conditions d'encastrement. Comme la distribution tout entière est modifiée, ce ne sont pas seulement les déplacements relatifs des mâchoires, mais les déplacements de repères pris sur le corps, loin des mâchoires, qui cessent d'obéir à la loi de proportionnalité.

Ce phénomène est peu marqué si les mâchoires ont été fortement serrées et sont arrêtées par des arêtes vives; mais s'il n'y a pas eu de serrage initial, ou si le corps et les mâchoires ont tous deux des courbures continues, l'étendue de la surface de contact varie pour les plus petits

changements dans la force totale, et ce changement progressif change tout à fait l'allure de la loi de déformation totale en fonction de la force totale.

Ainsi Hertz a montré ([1]), pour deux corps presque plats courbés en tous sens, que le rapprochement des deux corps croît proportionnellement à la puissance $\frac{2}{3}$ de la force totale qui les presse.

Il est facile de montrer que pour un cylindre reposant sur un plan par une longueur déterminée de génératrice, pour un couteau de balance, le rapprochement est proportionnel à la force totale, malgré l'élargissement du contact.

Inversement, si la surface d'application de la force diminue à mesure que la force croît, la déformation totale croîtra généralement plus vite que la force, sans que pour cela la loi de Hooke cesse d'être la loi élémentaire.

L'importance de ce fait rend utile de l'établir par des considérations élémentaires, dans quelques cas particuliers.

11. *Contact par une surface limitée en tous sens.* — Supposons, comme dans le contact dont Hertz a fait la théorie, que les différentes parties d'une très petite aire plane s'enfoncent en prenant la forme d'une cavité ellipsoïde de flèche très petite. Le déplacement normal w est défini dans cette aire par l'équation

$$w = -w_0\left(\frac{x^2}{a^2}+\frac{y^2}{b^2}-1\right),$$

en appelant w_0 le déplacement au centre, x, y les coordonnées d'un point initial du plan. En dehors de cette aire les forces superficielles sont nulles, le déplacement vertical supposé nul au bord même a d'ailleurs la valeur très petite à petite distance, nulle au loin, qui résulte de l'intégration. Le corps limité par le plan est supposé très étendu par

([1]) *Journal de Crelle*, 1882.

rapport à l'aire d'application de la force. La force totale est normale; mais les forces élémentaires sont distribuées de manière à ne donner aucun déplacement tangentiel.

Cela posé, considérons un système semblable au premier, mais dont toutes les dimensions soient k fois plus grandes, ainsi que l'enfoncement; on a

$$\frac{x'}{x} = \frac{y'}{y} = \frac{a'}{a} = \frac{b'}{b} = \frac{w'_0}{w_0} = k;$$

toutes les équations sont satisfaites par la même déformation, par les mêmes forces rapportées à l'unité de surface, donc par une force totale P', k^2 fois plus grande que P

$$P' = k^2 P.$$

Sans changer l'aire d'application S ni la distribution de l'enfoncement, rendons celui-ci h fois plus grand en multipliant w_0 seul par h; dans ces conditions la force devient h fois plus grande, ainsi que toutes les déformations,

$$w''_0 = h w'_0, \qquad P'' = h P'.$$

Au total on a donc

$$\left.\begin{array}{l} w''_0 = kh\, w_0 \\ \dfrac{a'}{a} = \dfrac{b'}{b} = k \end{array}\right\} P'' = k^2 h P,$$

ou

$$\frac{P''}{P} = \frac{a'}{a}\,\frac{w''_0}{w_0}.$$

Donc

$$P = P_0 \sqrt{S}\, w_0,$$

la force totale est proportionnelle à la racine carrée de l'aire de contact S et à l'enfoncement central w_0.

Une quelconque $\mathfrak{D}$ des six déformations en un point défini par ses coordonnées relatives

$$x\sqrt{\frac{\pi}{S}}, \quad y\sqrt{\frac{\pi}{S}}, \quad z\sqrt{\frac{\pi}{S}},$$

varie proportionnellement à h seul :

$$\mathfrak{D}'' = \mathfrak{D} h = \frac{\mathfrak{D}}{k} \frac{w''_0}{w_0},$$

d'où

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{F}\left(x\sqrt{\frac{\pi}{S}}, y\sqrt{\frac{\pi}{S}}, z\sqrt{\frac{\pi}{S}}, \frac{a}{b}\right)\frac{w_0}{\sqrt{S}},$$

$\mathfrak{F}$ étant une fonction des seules variables mises en évidence, et des coefficients d'élasticité de la matière, à déterminer par l'intégration des équations de l'élasticité.

Si l'on produit une même déformation maximum $\mathfrak{D}$, avec une même forme d'ellipse de contact, la position du point où la déformation est la plus grande se trouve définie, et la fonction $\mathfrak{F}$ en ce point a une valeur déterminée.

Le rapport $\frac{w_0}{\sqrt{S}}$ a donc une valeur fixe $\frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{F}}$, et l'on a alors

$$P = \left(P_0 \frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{F}}\right) S = \left(P_0 \frac{\mathfrak{F}}{\mathfrak{D}}\right) w_0^2.$$

12. Si l'enfoncement était produit par un corps ellipsoïde d'une absolue rigidité, ayant un axe normal à la surface, on aurait

$$\frac{x^2}{A^2} + \frac{y^2}{B^2} + \frac{(w + C - w_0)^2}{C^2} = 1,$$

ou, pour de petites valeurs de w et de w_0,

$$\frac{x^2}{A^2} + \frac{y^2}{B^2} + 2\frac{w - w_0}{C} = 0,$$

l'ellipse d'intersection avec le plan initial a pour axes

$$a = A\sqrt{\frac{2w_0}{C}}, \qquad b = B\sqrt{\frac{2w_0}{C}},$$

d'où

$$S = \pi ab = \pi AB \frac{2w_0}{C} = 2\Sigma\frac{w_0}{C},$$

en posant

$$\Sigma = \pi AB.$$

Σ ne dépend que de la forme du poinçon, et non de son enfoncement.

Dans ce cas, S et w_0 peuvent être substitués l'un à l'autre, et l'on a

$$S = w_0 \frac{2\Sigma}{C},$$

$$P = P_0 \sqrt{\frac{2\Sigma}{C}}\, w_0^{\frac{3}{2}} = P_0 \frac{C}{2\Sigma} S^{\frac{3}{2}}.$$

13. Hertz admet dans son calcul complet que le poinçon, s'il est très peu courbé, se déformera sensiblement, comme s'il était plan ; soit donc

$$z = \frac{x^2}{\alpha^2} + \frac{y^2}{\beta^2}$$

l'équation initiale de la surface du poinçon ; après déformation par action sur le plan, l'équation est la même que celle de la surface déformée

$$w = \left(\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - 1\right) w_0;$$

le poinçon a d'ailleurs subi une translation générale w_1, telle que le contour de l'aire soit obtenu sans déformation : la compression centrale est donc $w_1 - w_0$, avec la condition que les équations

$$w_1 = \frac{x^2}{\alpha^2} + \frac{y^2}{\beta^2}, \qquad \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - 1 = 0,$$

sont identiques, comme représentant toutes deux l'ellipse limite de l'aire de contact.

Donc

$$a = \alpha \sqrt{w_1}, \qquad b = \beta \sqrt{w_1}:$$

l'enfoncement relatif est donc pour le poinçon

$$w = -(w_1 - w_0)\left(\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b} - 1\right),$$

et si la loi est la même que pour un plan (hypothèse de Hertz) on aura

$$P = P_0 \sqrt{S}\,(w_1 - w_0),$$

avec même P_0, si la matière est la même.

Donc, pour un poinçon et un plan de même matière,

$$w_1 - w_0 = w_0$$

et

$$P = P_0 \sqrt{S}\,\frac{w_1}{2}.$$

Enfin

$$S = \pi ab = \pi\alpha\beta\, w_1 = 2\pi\alpha\beta\, w_0,$$

d'où

$$P = P_0 \sqrt{\pi\alpha\beta}\,\frac{w_1^{\frac{3}{2}}}{2} = P_0 \frac{1}{2\pi\alpha\beta} S^{\frac{3}{2}}.$$

D'ailleurs on a, en appelant R_1, R_2 les rayons de courbure principaux du poinçon avant déformation,

$$R_1 = \frac{\alpha^2}{2}, \qquad R_2 = \frac{\beta^2}{2}, \qquad S = 4\pi\sqrt{R_1 R_2}\, w_0.$$

d'où

$$(1) \qquad P = P_0 \frac{1}{4\pi}\frac{1}{\sqrt{R_1 R_2}} S^{\frac{3}{2}} = P_0 2\sqrt{\pi} R_1 R_2 w_0^{\frac{3}{2}};$$

Pour une déformation maxima donnée et une forme donnée d'ellipse de contact, on a vu que l'on a

$$w_0 = \left(\frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{F}}\right)\sqrt{S};$$

le rapport $\frac{a}{b}$ est égal à $\sqrt{\frac{R_1}{R_2}}$.

On a donc, pour cette déformation maxima,

$$S^{\frac{1}{2}} = 2\pi R_2 \sqrt{\frac{R_1}{R_2}}\left(\frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{F}}\right)$$

et

$$P_m = 2P_0 \frac{1}{R_2} \pi^2 R_2^3 \frac{R_1}{R_2} \left(\frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{F}}\right)^3,$$

$$P_m = \left[2P_0 \frac{R_1}{R_2} \left(\frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{F}}\right)^3 \pi^2\right] R_2^2.$$

La pression totale maximum pour une pointe de forme déterminée est proportionnelle au carré du rayon de courbure au sommet.

L'énoncé de Hertz comprend, en outre, l'expression du coefficient d'élasticité P_0 et de $\mathfrak{F}$ en fonction des coefficients λ, μ de Lamé et de $\frac{R_1}{R_2}$.

14. *Dureté. Discussion des résultats de M. Auerbach.* — Soumise au contrôle de l'expérience par Auerbach, dans ses expériences sur la dureté par la méthode de Hertz, cette relation a été vérifiée d'une manière très satisfaisante [1] pour des sphères ($R_1 = R_2$) de rayons variant de 1 à 12, c'est-à-dire dans des limites plus étendues même que l'hypothèse initiale ne le rendait vraisemblable; quand la surface de contact s'étend à une fraction notable de la surface même de la sphère, il devient abusif de comparer celle-ci à un plan indéfini. Aussi le désaccord se manifeste-t-il lorsqu'on pousse la compression jusqu'à l'apparition des premières fêlures pour la mesure de la dureté.

15. Avant de discuter les influences qui entrent alors en jeu, élasticité superficielle, définition de la limite de rupture, je voudrais insister sur une cause dont Hertz n'a pas tenu compte, dont M. Auerbach ne paraît pas s'être préoccupé, et qui est, peut-être, très importante. Rappelons d'abord la nature des écarts observés par M. Auerbach :

1° C'est toujours le plan qui porte la trace des premières fêlures ; ce n'est jamais la sphère ;

---

(1) F. AUERBACH, *Absolute Härtemessung* (*W. A.*, 1891, XLIII); p. 88.

2° La fêlure n'est pas au bord de la surface de contact, mais un peu en dehors;

3° Hertz, admettant que la rupture eommence au moment où la déformation maximum atteint une certaine valeur avait été conduit à la règle suivante : pour une même matière, le rayon de l'aire de contact et le rayon de la sphère restent proportionnels au moment de la première fêlure; la pression totale correspondante est proportionnelle à leur carré. L'expérience a donné le résultat différent : au moment où commence la rupture, la puissance $\frac{3}{2}$ du rayon de l'aire de contact est proportionnelle au rayon de la sphère ($S^{\frac{3}{4}}$ proportionnel à R); la formule (1) continue d'ailleurs à s'appliquer, P est proportionnel à $S^{\frac{3}{2}}$. Ce n'est donc pas la loi de Hooke qui est sérieusement en défaut, c'est la définition de la rupture.

16. Voici maintenant le point que je veux signaler : la théorie de Hertz, fondée sur l'hypothèse d'un simple déplacement normal, mettant uniquement en jeu des forces normales, est suffisante pour le calcul de la force totale et de l'enfoncement, mais insuffisante pour le calcul de la déformation locale, même dans le cas de la loi de Hooke. Dès que la sphère pénètre un peu dans le plan, des forces tangentielles considérables entrent en jeu et, sans modifier la pression normale, changent colossalement les déformations locales.

En effet, par la mise en contact, la surface du plan se creuse en calotte sphérique, ce qui la dilate; tandis que la surface sphérique se transforme en une sphère de plus grand rayon, et se contracte; cette opposition dans la déformation superficielle fait comprendre que ce soit toujours le plan, jamais la sphère, qui montre la première fêlure.

17. Voyons l'ordre de grandeur de la déformation superficielle, supposée uniformément répartie; dans l'hy-

pothèse de Hertz, la calotte sphérique perd la moitié de sa flèche ($w_1 - w_0 = w_0$). On a ainsi :

Diamètre de l'aire de contact.	$2R_1 \sin\theta_1$
Flèche initiale...............	$R_1(1-\cos\theta_1)$
Arc initial..................	$2R_1\theta_1$
Aire de contact.............	$S = \pi R_1^2 \sin^2\theta_1$
Flèche finale................	$w_0 = \frac{R_1}{2}(1-\cos\theta_1)$

Soient R_2 le rayon final, θ_2 l'angle au centre; on a sensiblement, le diamètre de l'aire de contact restant le même,

$$R_1 \sin\theta_1 = R_2 \sin\theta_2,$$
$$\frac{R_1}{2}(1-\cos\theta_1) = R_2(1-\cos\theta_2),$$

d'où

$$\tan\frac{\theta_2}{2} = \frac{1}{2}\tan\frac{\theta_1}{2}, \qquad R_2 = 2R_1 - \frac{3}{4}R_1(1-\cos\theta_1).$$

Pour les petits angles

$$\theta_2 = \frac{\theta_1}{2}, \qquad R_2 = 2R_1, \qquad R_1\theta_1 = R_2\theta_2;$$

il semble qu'il n'y ait pas de changement de longueur; mais les substances fragiles ne supportent que de bien petits allongements : poussons donc l'approximation au second terme, il vient

$$\theta_2 = \frac{\theta_1}{2} + \frac{\theta_1^3}{32}, \qquad R_2 = R_1\left(2 - \frac{3}{8}\theta_1^2\right),$$
$$R_2\theta_2 = R_1\left(\theta_1 - \frac{\theta_1^3}{8}\right),$$
$$\theta_1^2 = \frac{S}{\pi R_1^2} = \frac{4w_0}{R_1},$$

d'où, pour la réduction relative de longueur,

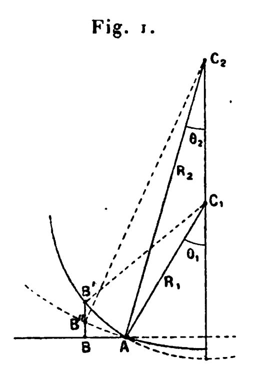
$$\frac{R_2\theta_2 - R_1\theta_1}{R_1\theta_1} = -\frac{\theta_1^2}{8}.$$

Or, dans les essais d'Auerbach, $\sin\theta_1$ a atteint $\frac{1}{11}$ pour

les très petites sphères (*loc. cit.*, p. 91), et, par conséquent, $\frac{\theta_1^2}{8}$ a atteint 10^{-3}. La dilatation linéaire moyenne de la surface primitivement plane est du même ordre. Or, ces verres se rompent pour des allongements d'environ $\frac{9}{7000}$ et des contractions d'environ $\frac{40}{7000}$ (¹); il n'y a donc rien d'étonnant à ce que la limite de rupture du plan soit d'autant plus rapprochée, et celle de la sphère d'autant plus reculée que le rayon de la sphère est plus petit.

18. Nous n'avons là qu'un premier aperçu; car la répartition de la dilatation n'est certainement pas uniforme. Les parties centrales de la sphère et du plan sont d'abord appliquées sans dilatation ni contraction, et ne subissent pas de contraction notable par la suite. Mais quand le contact s'est un peu étendu, deux petites zones, qui bor-

Fig. 1.



dent l'aire de contact, ont subi une petite dilatation d'ailleurs inégale; elles entrent en contact; à partir de ce moment, les points contigus ne se séparent pas, car il n'y a sûrement pas de glissement. Prenons le cas extrême, et supposons que, non déformées avant d'entrer en contact, les zones étroites s'appliquent normalement l'une sur

(¹) D'après les coefficients d'élasticité, et les résistances à la rupture par traction et par compression des verres (AUERBACH, *loc. cit.*, p. 97).

l'autre, en subissant une dilatation brusque, puis ne se déforment plus sensiblement : nous aurons, avant le contact, pour la largeur de la zone :

Sphère (zone AB' *fig.* 1)............	arc $R_1\,d\theta$
Plan (zone AB)....................	$R_1\,d\theta\cos\theta$
Après le contact, valeur commune (AB'').	$R_1\,d\theta\cdot\dfrac{1+\cos\theta}{2}$
Contraction de la zone sphérique	$\dfrac{1-\cos\theta}{2}$
Dilatation de l'anneau plan............	$\dfrac{1+\cos\theta}{2\cos\theta}$

L'une et l'autre de ces valeurs extrêmes $\frac{\theta^2}{4}$ est sensiblement double de la valeur moyenne calculée précédemment.

La vérité est évidemment intermédiaire.

19. Voici maintenant le point important ;

Si la loi de l'enfoncement vertical est exactement calculée par la théorie de Hertz, la déformation du deuxième ordre que nous analysons actuellement ne dépend, pour un poinçon sphérique de rayon R, que du rapport $\frac{r_0}{R}$ et de la position du point définie par $\frac{r}{r_0}$; le rayon R n'y entre pas autrement. Il en est déjà de même de la déformation due à l'enfoncement vertical de Hertz. La déformation totale qui résulte de la combinaison de la déformation actuelle avec la précédente ne dépend que des mêmes rapports.

Le point où cette déformation atteint sa plus grande valeur est donné par une équation entre $\frac{r}{r_0}$ et $\frac{r_0}{R}$; de sorte que la valeur maximum ne peut dépendre que de $\frac{r_0}{R}$.

Par exemple, on aura en seconde approximation

$$\mathfrak{D} = \frac{r_0}{R} f_1\left(\frac{r}{r_0}\right) + \left(\frac{r_0}{R}\right)^2 f_2\left(\frac{r}{r_0}\right),$$

et, pour déterminer la position du maximum,

$$f'_1\left(\frac{r}{r_0}\right) + \frac{r_0}{R} f'_2\left(\frac{r}{r_0}\right) = 0.$$

Ainsi à une valeur déterminée de la déformation maximum correspondrait nécessairement une valeur fixe de $\frac{r_0}{R}$, *contrairement aux observations de M. Auerbach.*

20. Concluons donc : puisque la première fêlure dépend d'une quantité $\frac{r_0^{\frac{3}{2}}}{R}$, dont les dimensions ne sont pas nulles, l'équation qui définit cette première fêlure dépend de coefficients qui ne sont pas purement numériques, ou dont le degré d'homogénéité n'est pas le même.

Est-ce dans la définition de la rupture en général qu'est le défaut, ou dans l'expression de la déformation maximum? Le caractère superficiel de cette déformation maximum, le fait qu'elle est extérieure à l'aire de contact me portent à croire que la solution de la difficulté est dans la mise en jeu de tensions superficielles de déformation, que j'ai analysées ici même l'année dernière.

Alors la déformation maximum à la surface dépend à la fois des coefficients d'élasticité interne E et des coefficients d'élasticité superficielle E_s, dont les dimensions (en longueur) ne sont pas les mêmes, et par conséquent de $\frac{r_0}{R}$ et de $\frac{ER}{E_s}$.

A ce point de vue, il semblerait donc que les résultats de M. Auerbach puissent s'interpréter facilement de la manière suivante :

Le rapport constant $\frac{r_0^3}{R^2}$ $\left(\frac{D^3}{\rho^2}\right.$ *d'Auerbach*$\left.\right)$ *est proportionnel (par un coefficient purement numérique) au rapport d'un coefficient d'élasticité superficielle* E_s *à un coefficient d'élasticité interne* E.

La fêlure exclusivement superficielle correspond bien

à un phénomène distinct de ceux qu'on définit dans la résistance à la traction, etc., et ce caractère exclusivement superficiel convient bien pour définir avec précision la dureté des minéralogistes (¹).

Il faudrait pour préciser davantage faire la théorie complète du phénomène; c'est ce que je ferai dans un prochain Mémoire sur les déformations planes.

Car l'écart peut provenir aussi de l'application abusive au poinçon sphérique de formules valables seulement pour le plan, et les considérations de similitude rigoureuses appliquées à ce poinçon sphérique ne sont pas suffisantes pour renseigner complètement.

21. *Couteau des balances et des pendules.* — Lorsque le poinçon est remplacé par un couteau cylindrique, reposant sur le plan par toute une génératrice, ou plutôt par une gouttière cylindrique bien uniforme, on peut appliquer le même mode de raisonnement, par similitude, à une longueur fixe d'arête, toujours sous réserve d'une courbure peu accentuée. Comme la longueur est invariable, on trouve, malgré le changement de largeur λ de la surface de contact,

$$P = P_0 \varpi,$$

$$\Phi = \mathcal{F}\left(\frac{x}{\lambda}, \frac{z}{\lambda}\right) \frac{\varpi}{\lambda}.$$

Il est à croire que la quantité linéaire définie par les

(¹) On pourrait s'étonner de me voir appliquer la loi de Hooke, jusqu'à la rupture, conformément aux habitudes des élasticiens, mais en contradiction apparente avec ma théorie de la plasticité et de la fragilité. La contradiction n'existe pas plus que dans l'application de la loi de Mariotte aux vapeurs, même saturantes, très loin du point critique. A l'époque même (1890) où je publiais cette esquisse de la théorie de la plasticité, je sentais la nécessité d'y adapter un complément, tout à fait analogue à la théorie des vapeurs saturantes de Maxwell, Clausius, et j'ai fait allusion à diverses reprises à cette nécessité. Mais je n'aboutissais pas à un mode d'exposition qui me satisfît; je crois y être parvenu maintenant, et je ne tarderai pas à publier ces considérations, qui rapprochent singulièrement la théorie de l'expérience.

expériences d'Auerbach interviendrait ici encore pour définir la première fêlure, et sans faire pour le moment la théorie exacte, que le rapport $\frac{\lambda^3}{R^2}$ du cube de la largeur de l'aire d'appui au carré du rayon du couteau, est de même ordre dans les deux cas, que la *dureté* aussi est de même ordre. Cela permet de se faire une idée des valeurs dangereuses des poids supportés par les couteaux.

22. Je prendrai mes exemples dans les Mémoires du commandant Defforges sur le pendule [1]. L'arête des couteaux des pendules de Brunner avait moins de 2^{μ} de largeur entre deux biseaux *microscopiques* à 120° l'un de l'autre (1888, p. 128); la longueur de l'arête d'appui non indiquée ne dépasse certainement pas 4^{cm}. On a étudié des pendules pesant 2^{kg}, 3^{kg}, 5^{kg}, 10^{kg} et 15^{kg}.

Dans ces conditions, l'arête s'écrase certainement, et il se forme un cylindre dont le rayon dépend du poids du couteau, et qui se raccorde probablement aux biseaux microscopiques. Or, la dureté du quartz (Auerbach, 1891; p. 96 et 1896; p. 369) est environ $300^{kg:mmq}$, c'est-à-dire que pour un poinçon sphérique de rayon R en millimètres, en appelant S la surface de contact en millimètres carrés, et P la pression totale en kilogrammes, on a

$$P = \frac{2}{3}\,\frac{300}{R}\,S = 200\,\frac{S}{R}.$$

En outre, à ce même moment de la fêlure, on a

$$P = 5\,R.$$

De là on conclut facilement que pour supporter sans fêlure un poids P par un poinçon sphérique de quartz sur un plan de quartz, il faut

$$R > 0{,}2\,P,$$
$$S > 0{,}001\,P^2.$$

---

(1) *Soc. Phys.*, 1888; p. 95. — 1893; p. 40.

Pour 10^{kg} :

$$R > 2^{mm},$$
$$S > 0^{mmq},1.$$

C'est une indication d'ordre de grandeur; on peut penser, si l'on admet qu'il s'agisse de déformations principalement superficielles, que cette limite peut être abaissée de moitié pour le couteau rectiligne.

23. Remarquons combien nous sommes loin des rayons de courbure supposés du couteau. Le commandant Defforges regarde comme beaucoup trop grands et inacceptables des rayons de courbure de quelques dixièmes de millimètre (1888; p. 125) et cherche à les rendre aussi petits que possible, de l'ordre de quelques centièmes de millimètre, au maximum.

Les résultats précédents montrent que cette recherche est illusoire, que *certainement les couteaux des pendules portent non seulement par l'arête, mais par le biseau, microscopique, qui s'écrase partiellement.*

La largeur d'appui, pour 4^{cm} de longueur, devrait être plus grande que $2^{\mu},5$, si le rayon de courbure était de l'ordre de 2^{mm}; mais le couteau étant plus aigu a dû porter sur une plus grande largeur.

En tous cas, l'acuité du couteau était dangereuse pour les pendules lourds (5^{kg}, 10^{kg}, 15^{kg}); des fêlures superficielles devaient se produire lors de leur emploi, et le plan ne devait pas se conserver intact.

En effet, « un des supports employés au Service géographique, utilisé spécialement pour les études, présentait une sorte de cannelure creuse de 10^{μ} environ de largeur et de $0^{\mu},5$ de profondeur », etc. (Defforges, 1893, p. 45). L'aspect de cette « *ébauche de coussinet* » a fait penser à un glissement du pendule. C'est tout simplement l'éclatement progressif du coussinet (le poinçon ne cédant pas d'après M. Auerbach) jusqu'à ce que le rayon de courbure *relatif* du couteau aigu par rapport à ce coussinet concave soit convenable.

Ce n'est pas un glissement qui use l'agate, c'est la charge excessive des couteaux qui produit deux petites fêlures latérales; les petits excès alternatifs de pression pendant les oscillations propagent la fêlure, jusqu'à ce qu'il se forme un petit éclat microscopique et tout recommence.

Les pendules de 10^{kg} *et même de* 5^{kg} *et* 3^{kg} *sont trop lourds pour permettre l'emploi de couteaux à très petits rayons de courbure;* ils sont dangereux pour les plans, à moins de les allonger considérablement, ce qui est évidemment irréalisable. *Il faut employer des pendules légers.*

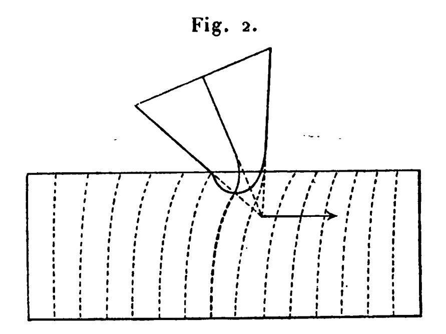
24. Pour les pendules les moins lourds 2^{kg}, 3^{kg}, 5^{kg}, le commandant Defforges dit que le glissement est proportionnel au poids et à l'amplitude. Sauf le nom de *glissement*, et l'interprétation qui en résulte, nous allons retrouver le même phénomène. Le couteau s'écrase sur les plans proportionnellement au poids (n° **21**); hors des plans, l'arête est donc au-dessous du plan d'oscillation, et se déplace pendant les oscillations, exactement dans le sens indiqué par les expériences délicates du commandant Defforges. Pour le pendule de 15^{kg} ce déplacement est de $0^{\mu},4$ par degré d'amplitude (1893, p. 49) et correspondrait à un écrasement du couteau de 23^{μ} environ.

Cela expliquerait bien l'apparence de patinage observée directement (1893, p. 46). Mais cette évaluation de l'écrasement de l'arête est probablement environ deux fois trop forte. En effet, de même que l'action normale au plan écrase élastiquement le couteau dans le plan, de même, au moment de la plus grande amplitude, la réaction tangentielle doit produire une déformation élastique locale du couteau et du plan (*fig.* 2), qui les entraîne tous deux horizontalement *sans glissement*. M. Boussinesq a étudié ce genre de flexions horizontales dans ses « Applications des potentiels, etc. » et cet effet doit être de même ordre que le

premier : à un écrasement ϖ sous un poids P doit correspondre sensiblement un transport horizontal $u = \alpha\varpi$ sous une action tangentielle αP.

Le *glissement* de M. Defforges serait donc pour moitié environ un entraînement par flexion élastique horizontale des régions immédiatement voisines de l'arête, et pour l'autre moitié un entraînement par l'arête située environ 12^{μ} au-dessous du plan de roulement.

Fig. 2.



25. Dans tous les pendules usités, cette déformation par écrasement du couteau et du plan est grande, le poids étant lourd ; elle subit une variation périodique à chaque oscillation, croissant à droite pour décroître à gauche et inversement.

Cette grande déformation met en jeu les résistances visqueuses de la matière du couteau et du plan. A chaque oscillation, cette matière décrit un petit cycle de transformations, toujours le même, avec dissipation d'énergie proportionnelle à l'amplitude du cycle et indépendante de la période, à en juger d'après les observations sur les métaux. Le pendule lourd subit donc de la part du plan de support un petit couple résistant, qui tend à l'amortir, indépendamment de toute résistance de l'air. C'est, je pense, à cette résistance et aux pertes de phase correspondantes qu'il faut faire correspondre l'excès constaté de

souplesse du support au repos; je ne crois pas que cela ait aucun rapport avec le « glissement » proprement dit du commandant Defforges.

26. Les nombres cités par le commandant Defforges pour les pendules lourds (1893, p. 49) montrent un écrasement qui croît moins rapidement que le poids du pendule; ceci est encore conforme à notre point de vue. L'écrasement n'est proportionnel au poids que si celui-ci reste réparti uniformément sur une arête de longueur fixe. Or, pour un pendule lourd et un couteau supporté par deux plans d'agate, l'arête du couteau peut fléchir assez pour faire porter le couteau surtout par le bord de l'agate; on se rapproche alors du cas où l'aire d'appui est elliptique, très allongée d'abord, de moins en moins ensuite. La flexion de l'arête du couteau change la forme de l'aire de contact.

Avec les couteaux de balance ordinaires, encastrés par le milieu, la flexion raccourcirait progressivement le grand axe de l'aire de contact, et produirait un écrasement plus rapidement croissant que le poids total (n° 28, 1er ex.).

Avec les couteaux du commandant Defforges, serrés contre leur appui aux deux bouts, il y a vraisemblablement une petite flexion initiale. Dans ce cas la mise en place peut avoir pour effet, suivant le sens de la flexion initiale, soit d'augmenter la courbure initiale, soit de la diminuer, annuler, puis renverser (n° 28, 2e ex.). Dans ce cas, l'écrasement croîtrait d'abord plus vite, puis moins vite que le poids. Ces effets peuvent être comparés à ceux de deux anneaux croisés, qu'il est facile de traiter exactement.

27. *Bâtons ou anneaux croisés.* — Considérons deux cylindres circulaires, de grand rayon, croisés. L'un d'eux, soutenu exactement au-dessous du point d'appui, reste rectiligne. L'autre est appuyé par deux forces égales ap-

pliquées à ses extrémités, et, par conséquent, se courbe d'autant plus que les forces sont plus grandes.

La forme de l'aire de contact initiale est évidemment définie par la somme des courbures des deux corps en contact (dont les plans de courbure principaux coïncident). Dans la formule du n° 13, on doit poser

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R''_1}, \qquad \frac{1}{R_2} = \frac{1}{R'_2} + \frac{1}{R''_2}$$

(*voir* Hertz, 1882). Soit avec les bâtons croisés, soit avec un anneau appuyant sur une pointe, soit avec deux anneaux croisés, comme dans une chaîne, le grand rayon de courbure varie avec la force appliquée.

Prenons le cas le plus général, celui de la chaîne, nous aurons

$$\frac{1}{R'_1} = A'_1 + B'_1 P,$$

$$\frac{1}{R''_2} = A''_2 + B''_2 P.$$

A'_1, A''_2 sont les valeurs initiales des courbures des anneaux; B'_1, B''_2 des coefficients de variation, qui pour une même matière dépendent du rayon transversal par l'inverse de son cube (moment d'inertie de la section) et du mode d'application de la force P; ils sont nuls si la force est appliquée directement sous l'aire de contact.

Portons ces valeurs dans l'expression (1) du n° 13; il vient

$$P = P_0 2\sqrt{\pi} \frac{w_0^{\frac{3}{2}}}{\left(\frac{1}{R''_1} + A'_1 + B'_1 P\right)\left(\frac{1}{R'_2} + A''_2 + B''_2 P\right)}.$$

Ainsi le rapprochement $2w_0$, dû aux déformations dans le voisinage du point de contact, est donné en fonction du poids par la formule

$$2w_0 = \left[\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{P}{P_0} \left(\frac{1}{R''_1} + A'_1 + B'_1 P\right)\left(\frac{1}{R'_2} + A''_2 + B''_2 P\right)\right]^{\frac{2}{3}}.$$

28. *Discussion.* — Le polynome du troisième degré, entre parenthèses, peut varier d'une manière assez compliquée. Il faut remarquer pourtant que les deux anneaux se touchent au début, mais sans se pénétrer; les sommes $\frac{1}{R''_1} + A'_1$ et $\frac{1}{R'_2} + A''_2$ sont donc positives ou nulles, jamais négatives. Si l'une d'elles est nulle, il n'y a plus un point, mais une ligne de contact initial; dans ce cas, le coefficient B'_1 doit être positif, pour que la formule soit applicable, c'est-à-dire que la flexion doit écarter les deux surfaces l'une de l'autre. Mais si le terme $\frac{1}{R''_1} + A'_1$ a une valeur initiale positive, la formule s'appliquera aussi bien au cas d'un accroissement d'écart des surfaces par flexion,

$$-B'_1 \text{ positif,}$$

qu'au cas d'une diminution d'écart

$$-B'_1 \text{ négatif.}$$

Exemples. — 1° Cylindre sur un plan :

Plan

$$A''_2 = B''_2 = 0, \qquad \frac{1}{R''_1} = 0;$$

Cylindre

$$A'_1 = 0, \qquad B'_1 > 0,$$

$$2w_0 = \left(\frac{B'_1}{2\sqrt{\pi}\,P_0 R'_2}\right)^{\frac{2}{3}} P^{\frac{4}{3}};$$

l'écrasement croîtrait plus vite que le poids.

2° Cylindre, primitivement un peu fléchi, reposant sur un plan et se redressant par la charge :

Plan

$$A''_2 = B''_2 = 0, \qquad \frac{1}{R''_1} = 0;$$

Cylindre

$$A'_1 > 0, \qquad B'_1 < 0,$$

$$2w_0 = \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}\,P_0 R'_2}\right)^{\frac{2}{3}} (A'_1 P - B'_1 P^2)^{\frac{2}{3}}.$$

Pour les petites charges, l'écrasement est moins rapide que la charge, et croît de moins en moins vite à mesure que la charge croît, *et peut même passer par un maximum* pour

$$P = \left(\frac{A'_1}{2B'_1}\right)$$

et décroître ensuite.

Il semble qu'on soit loin de la loi de Hooke, si l'on en juge par l'effet total; cette forme compliquée en est pourtant une conséquence directe.

C'est, je suppose, à peu près ce qui correspond au couteau des pendules lourds du commandant Defforges.

29. *Chaîne.* — Dans une chaîne dont toutes les mailles sont égales, on aura

$$\frac{1}{R''_1} = \frac{1}{R'_2}, \qquad A'_1 = A''_2, \qquad B'_1 = B''_2,$$

ou, en mettant les signes en évidence,

$$2w_0 = \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}P_0}\right)^{\frac{2}{3}} P^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{R} - A - BP\right)^{\frac{3}{4}};$$

R est le rayon de la section droite de l'anneau, A est la valeur absolue de l'inverse du rayon intérieur de l'anneau. Si l'anneau est circulaire, comme il est traversé par deux autres anneaux, A est au plus égal à $\frac{1}{2R}$. Si l'anneau est allongé, la courbure au point de contact peut approcher de $\frac{1}{R}$, sans dépasser cette valeur.

Dans la chaîne entière, l'allongement *par anneau* se compose de l'allongement proportionnel à la force dû à la déformation d'ensemble de l'anneau qui, de circulaire, devient elliptique par exemple, et de l'écrasement total des deux anneaux en prise à l'un des contacts.

Pour n anneaux, l'allongement est donc

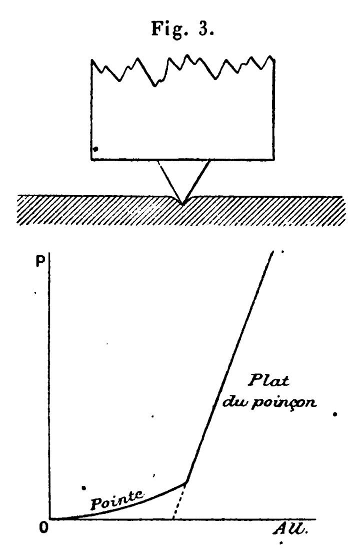
$$L - l = n \left[KP + \left(\frac{1}{\sqrt{\pi} P_0} \right)^{\frac{2}{3}} P^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{R} - A - BP \right)^{\frac{4}{3}} \right];$$

il croît de moins en moins vite, à mesure que l'accroissement de charge donne plus d'importance relative au terme du degré le plus élevé.

30. *Poinçons.* — Des remarques analogues s'appliquent au début du poinçonnage étudié expérimentalement par M. Frémont. Il faut distinguer deux phases successives.

D'abord, la pointe centrale du poinçon entre en prise et l'enfoncement croît comme $P^{\frac{2}{3}}$, sauf un déplacement

Fig. 3.



d'origine, si le coup de marteau pointeur était un peu profond et si la surface de contact a une étendue finie pour la charge nulle.

Ensuite la face inférieure plane du poinçon entre elle-même en prise. Comme le poinçon est à bords tranchants,

l'étendue de la surface de contact reste constante, et l'enfoncement *croît* proportionnellement à l'effort, du moins si la forme du poinçon ne se modifie pas pendant le travail.

Ces caractères sont bien ceux du début de la courbe de M. Frémont.

31. *Vis calantes.* — Les vis de calage à pointe arrondie, qui reposent sur un plan, s'écrasent proportionnellement à la puissance $\frac{2}{3}$ de l'effort qu'elles supportent.

Si les vis calantes ont une pointe aiguë, pour plus de précision dans le réglage, l'écrasement peut atteindre plusieurs dizaines de microns sous une charge un peu forte; il est inégal pour les trois vis, si les charges sont inégales. Un théodolite, ou un cathétomètre un peu lourd, porté par un trépied étroit, peut subir un écrasement variable, qui dérègle la verticale, si le centre de gravité est éloigné du centre d'appui des vis. Pour un équatorial, ou une lourde lunette méridienne, le défaut peut être plus grave encore.

Tout appareil de précision qui contient des pièces mobiles doit être construit de manière que le centre de gravité reste rigoureusement immobile pour tous les déplacements.

Précisons par un exemple :

Pour une tête sphérique de 1^{mm} de rayon, en quartz, reposant sur un plan de quartz, l'enfoncement élastique en millimètres est

$$\frac{1}{8}\left(\frac{P}{850}\right)^{\frac{2}{3}},$$

P étant exprimé en kilogrammes.

L'enfoncement varie donc de 1 micron pour un accroissement de charge δP donné par

$$\delta P = 10,2\left(\frac{P}{850}\right)^{\frac{1}{3}} = 1,075\,P^{\frac{1}{3}}.$$

Ce changement décale de $0'',5$ si la distance des vis d'appui

au centre est de 10^{cm} environ. Cet accroissement de charge est une fraction d'autant plus petite de la charge initiale que celle-ci est plus grande : 2^{kg} ou 5^{kg} pour δP suivant que la charge initiale P est de 8 ou de 125^{kg}. On doit donc éviter les additions dissymétriques près de l'oculaire ou près de l'objectif des grands instruments de peur de produire des inégalités de pression variables avec l'azimut et la hauteur de la lunette.

Avec les vis reposant toutes sur le plan, les déplacements de la verticale suivant la position de la lunette, auront une certaine symétrie. Mais si l'une des vis repose sur le plan, une autre dans une rainure, la troisième dans un trou conique, la dissymétrie sera complète, les trois vis cédant inégalement sous une même charge, puisque les conditions du contact sont différentes; l'écrasement sur la rainure est, comme sur le plan, proportionnel à $P^{\frac{2}{3}}$, si les deux bords de la rainure sont également pressés; mais il en est autrement si l'une des faces de la rainure est plus pressée que l'autre, et l'écrasement $aP_1^{\frac{2}{3}} + bP_2^{\frac{2}{3}}$ dépend du rapport $P_1 : P_2$ pour une même somme $P_1 + P_2$. Quant au trou, l'appui sur un anneau suit vraisemblablement la loi de proportionnalité au poids total, comme pour une arête de couteau de longueur fixe (nº 21), si la répartition est uniforme; mais il n'en est pas de même si la pression est inégalement répartie sur tout le tour de l'anneau d'appui.

32. Je crois avoir montré avec plus de précision qu'on ne l'avait fait encore, l'importance et l'étendue des écarts apparents de la loi de Hooke, dus à la variation d'étendue des surfaces d'appui, en insistant sur ce point qu'il peut arriver que la surface d'appui augmente lorsque l'écart se manifeste; et que cet écart peut, par conséquent, paraître dans un sens ou dans l'autre pour une variation de surface d'appui de même sens, un accroissement, par exemple.

J'ai donné d'assez nombreux exemples d'applications de ces notions aux appareils des physiciens. Il est clair qu'il y a lieu d'en tenir compte dans l'outillage industriel, non seulement pour les chaînes dont j'ai parlé, mais pour les pièces articulées, des axes ou des rotules, et peut-être aussi pour les pièces rivées, lorsque les rivets sont très rapprochés et n'ont pas été posés d'une manière rigoureuse; il est clair que la loi des écrasements proportionnels à $P^{\frac{2}{3}}$ fait travailler les différents rivets d'une poutre fléchie tout autrement qu'on ne se le figure; mais c'est un domaine dans lequel je n'ose m'aventurer.

Paris, juillet 1897.

THÉORIE DE LA FUSION COMPLÈTE ET DE LA FUSION PATEUSE;

Par M. Marcel BRILLOUIN.

1. *Différence entre la vaporisation et la fusion.* — On sait depuis longtemps que la température de fusion d'un corps dépend de la pression que ce corps supporte; et l'on a expliqué les principales particularités de ce phénomène en lui appliquant les mêmes modes de raisonnement thermodynamique qu'à l'ébullition. Le succès de l'assimilation ainsi conduite, l'identité de dénomination, *changement d'état,* a fait perdre de vue la différence considérable des deux phénomènes. Dans le passage de l'état liquide à l'état de vapeur, le corps reste fluide; son élasticité ne change pas de nature: les forces tangentielles sont et restent nulles, dans l'état d'équilibre; le volume et la compressibilité subissent seuls une variation brusque. Dans le passage de l'état solide à l'état fluide, deux phénomènes sont superposés, dont un seul est assimilable à la

vaporisation; en même temps que le volume et la compressibilité cubique changent brusquement, la rigidité du solide, qui avait une valeur finie, devient nulle dans le fluide; aucune action tangentielle n'y est plus possible. Par ce caractère la fusion ressemble au changement de symétrie cristallographique des corps polymorphes, changement qui peut être ou n'être pas accompagné d'un changement de densité, mais qui est caractérisé par un changement dans le nombre des coefficients d'élasticité indispensables. A ce titre l'étude actuelle de la fusion est un chapitre préliminaire de l'étude du polymorphisme.

2. *Caractère propre de la fusion.* — Considérons un corps solide isotrope; si nous changeons la température du corps, et son volume par l'action d'une pression uniforme

$$p = F(v, T), \tag{1}$$

la rigidité μ relative aux petites torsions à partir de l'état isotrope variera en même temps, suivant une loi régulière

$$\mu = f(v, T), \tag{2}$$

tant que le corps sera solide. Cette loi de variation n'est pas complètement connue encore : pourtant, pour les corps simples qui ont un point de fusion bien caractérisé, la loi de Sutherland (¹)

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^2\right],$$

où T_0 est la température absolue de fusion et μ_0 la rigidité au zéro absolu, paraît applicable à tous les corps : à l'étain, au plomb et au zinc aussi bien qu'à l'argent, à l'or et au platine, pris sous la pression atmosphérique.

Elle présente un caractère qui ne paraît pas douteux, à savoir que la rigidité s'annule en changeant de signe à la

(¹) *Phil. Mag.*, 5ᵉ série, t. XXXII, p. 31, 215, 524; 1891 (Figure, p. 42).

température de fusion; à la température de fusion la dérivée $\frac{\partial\mu}{\partial T} = -2\frac{\mu_0}{T_0}$ n'est ni nulle, ni infinie. Si la constitution du corps n'était pas modifiée par la fusion, la rigidité changerait de signe.

Cette formule, qui résume des expériences toutes éloignées du point de fusion ([1]), ne donne qu'un premier aperçu du phénomène, car la température de fusion n'est pas une constante spécifique du corps, puisqu'elle dépend de la pression; toutefois, cette variation est petite pour d'énormes différences de pression, et l'on pourrait penser qu'il existe une température critique peu différente de la température de fusion sous une atmosphère.

3. *La rigidité change de signe au moment de la fusion.* — A un autre point de vue, la formule de Sutherland a un caractère artificiel; il suffit d'un coup d'œil jeté sur un bain de matière incomplètement fondue pour reconnaître que, à la même température sous la même pression, existent le fluide très mobile, dont la forme est déterminée par l'Hydrostatique, et le solide à forme définie par un équilibre élastique stable; à la même température de fusion, dans le solide la rigidité, petite sans doute, est certainement positive et finie : dans le liquide, la rigidité est certainement nulle. Tous ces faits me paraissent bien coordonnés en regardant la rigidité comme une fonction de la température et du volume, qui, à la température de fusion, est positive, mais petite, sous le volume du solide, est nulle pour un volume intermédiaire ([2]) entre le volume solide et le volume liquide, et serait négative

([1]) Pour l'étain, le plomb, la température absolue de fusion est de 508° et 608°, et l'on n'a pas dépassé, dans les expériences, 330° environ.

([2]) On voit ici, comme toujours, la nécessité d'associer à la température, comme variable indépendante, le volume (variable géométrique) et non la pression (variable mécanique). Il ne suffit certainement pas de regarder μ_0 et T_0 comme fonctions de la pression pour donner à la loi de Sutherland le caractère d'une loi générale.

au delà, si la même distribution de la matière pouvait se conserver au delà de cet état.

Mais une distribution de matière pour laquelle la rigidité est négative est une distribution absolument instable : elle ne peut donc pas persister; supposons que, sous la même pression et à la même température, aucune distribution homogène fixe isotrope ou cristallisée ne soit possible; toute distribution de matière sera temporaire, et se détruira spontanément; aucun état d'équilibre ne sera possible, mais seulement un état permanent moyen, caractérisée par la mobilité des associations moléculaires, par la *diffusion*, en un mot. La diffusion apparaît ainsi comme corrélative de cette idée importante que la rigidité de toute association moléculaire dans l'état fluide est non pas nulle, mais *négative*.

4. *Fusion complète.* — Ainsi considéré, le phénomène de la fusion nous apparaît comme soumis à deux conditions distinctes :

1° L'une accessoire, sur laquelle on insiste surtout dans les Ouvrages thermodynamiques, correspond à la condition unique de la vaporisation : *La fusion se produit à une température fixe, fonction de la pression; elle est accompagnée d'un changement de volume et absorbe de la chaleur.* A ce changement brusque de densité correspond certainement une allure de la loi de compressibilité analogue à celle que J. Thomson avait imaginée pour la vaporisation, et que Maxwell a précisée; nous y reviendrons bientôt.

2° L'autre condition, essentielle, et qui caractérise un changement d'état allotropique, accompagné ou non d'un changement de densité, est nouvelle. *Dans la fusion complète la rigidité devient nulle à la température de fusion pour une densité intermédiaire entre la densité du solide et celle du fluide;* l'état fluide peut être liquide ou gazeux suivant les matières; il n'est pas évident que la

température de fusion doive être nécessairement inférieure à la température critique du fluide.

5. *Fusion simple ou pâteuse.* — De ces deux conditions, la première définit un changement de densité, l'autre un changement allotropique; il n'y a aucune raison de penser qu'elles doivent être toujours associées. J'appellerai *fusion simple* le phénomène allotropique du passage de l'état solide à l'état fluide sans changement de densité ni absorption de chaleur. C'est le phénomène qui se produit seul pour les très nombreux corps qui passent par un état pâteux ou mou. Comme le phénomène n'est accompagné d'aucune absorption de chaleur, il ne règle pas lui-même sa température; donc, à moins de grandes précautions qu'on n'a précisément jamais prises pour ces corps pâteux, la température n'est pas uniforme; les parties les plus chaudes du corps sont nécessairement extérieures, dans le mode ordinaire de chauffage, et il peut rester pendant longtemps des fragments solides au milieu du bain fluide.

La variation de la rigidité est continue, et les parties fluides, au volume et à la température desquelles correspond une rigidité négative petite, ne sont que faiblement douées de la mobilité indépendante et de l'auto-diffusibilité des fluides; elles ne sont donc pas capables, au point de fusion, d'uniformiser rapidement la température par convection.

6. *Indétermination de la densité d'un solide isotrope.* — Inversement, par abaissement de température, la rigidité positive du solide commençant par être nulle, la stabilité de l'état solide est d'abord faible; les forces qui règlent la distribution de la matière à l'état solide n'ayant qu'une faible intensité, n'assurent nullement l'homogénéité géométrique. Les matières qui ne subissent que la fusion simple ne peuvent pas prendre par refroidissement une densité uniforme, même en l'absence de toute modi-

fication chimique ou polymérisation. La densité de ces matières dépend, dans une large mesure, du mode de refroidissement, et des variations de viscosité de la masse liquide près de la température de fusion. Ces matières sont susceptibles de *trempe physique*.

Prises à l'état solide, ces matières peu homogènes peuvent être sensiblement isotropes. Mais le solide isotrope ne peut pas être parfaitement homogène, comme l'est un cristal. Le solide isotrope jouit donc, dans une certaine mesure, des propriétés du fluide, de l'indétermination partielle de position de ses parties et de la mobilité interne qui en est la conséquence.

Aucun groupement n'est définitif si ce n'est celui qui correspondrait à la complète cristallisation du système; mais on peut se représenter le solide isotrope comme formé d'innombrables particules cristallines, de toute orientation, qui laissent entre elles de petits joints de densités différentes, remplis par de la matière amorphe.

7. *Variations cycliques de température*. — Toute élévation de température aura pour effet de détruire les plus petites particules cristallines et de les noyer dans la pâte amorphe, en respectant, au moins en partie, les plus grosses particules. Pendant le refroidissement, ces grosses particules, jouant le rôle des cristaux-germes dans la surfusion, s'accroîtront vite aux dépens de la matière amorphe voisine, tandis que les plus petites particules cristallines ne reparaîtront pas. Dans ces alternatives, il y aura augmentation ou diminution de volume suivant que la matière cristallisée est moins dense ou plus dense que la matière amorphe, et nous savons, par l'exemple de la glace et de l'eau, que les deux cas sont possibles.

L'effet d'une variation de température ne peut donc être défini par les seules variables grossières extérieures; il faut y ajouter la structure, qui, à mon avis, dépendrait surtout de la grosseur des petits cristaux et pourra peut-

être être définie par l'examen pétrographique au microscope polarisant, pour les substances transparentes, comme les verres. Cette question des cycles mérite une étude particulière que je publierai prochainement.

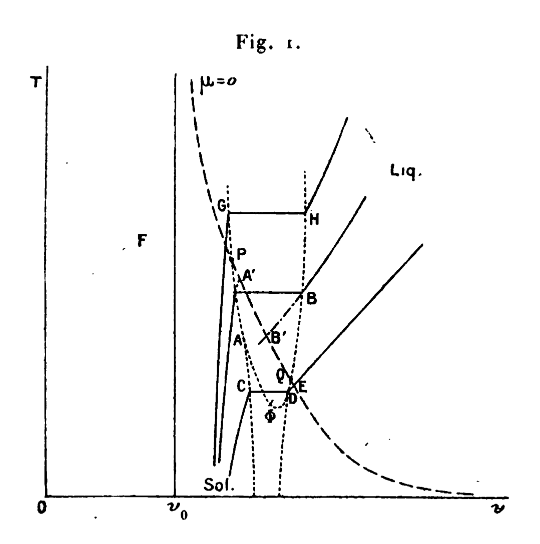
Cette représentation de l'état d'un solide isotrope comme un magma de petits cristaux enchâssés dans une masse amorphe et fluide de même nature n'est évidemment applicable qu'aux substances pâteuses, qui subissent la fusion simple, sans discontinuité de densité. Pour les substances qui subissent la fusion complète, la solidification après surfusion fournit des cristaux trop gros et trop distincts, dont l'indépendance est trop complète pour que la masse ait la moindre cohésion.

8. *Fusion complète et surfusion.* — Une technique simple, due à M. Gernez, permet de conserver un corps à l'état liquide sous la pression ordinaire, jusqu'à des températures inférieures de plusieurs dizaines de degrés à la température de fusion complète; on sait d'ailleurs que la dilatation dans cet état varie régulièrement. Au contraire, si le point de fusion ne paraît pas absolument défini, du moins les retards à la fusion sont-ils généralement très petits; on ne sait pas jusqu'à présent conserver un corps à l'état solide sensiblement au-dessus du point de fusion. Ainsi l'état liquide reste stable, mais non le plus stable, très loin du point de fusion; l'état solide, au contraire, est non seulement le moins stable, au-dessus du point de fusion, mais devient probablement très vite tout à fait instable.

9. *Courbes de dilatation.* — Prenons, pour coordonnées représentatives de l'état d'un corps, le volume et la température (*fig.* 1). Nous pouvons certainement tracer, dans ce plan, une courbe $\mu = 0$, relative à la structure solide. A gauche de cette courbe l'état solide, avec la structure supposée, est possible; à droite l'état solide est impossible; cette courbe est pour l'état solide une limite infran-

chissable. Dans la structure fluide, avec rétablissement complet de l'isotropie par auto-diffusion, μ est toujours nul; aucune limite ne paraît donc indiquée; tout au plus peut-on penser que la diffusion exige un certain espace disponible, et que l'état liquide n'est possible qu'au delà d'un certain volume, sensiblement indépendant de la tem-

Fig. 1.



pérature; à gauche du volume v_0, par exemple, l'état fluide serait tout à fait impossible.

Dans ce plan, traçons les courbes de dilatation sous pression constante, pour diverses pressions; ce réseau de courbes définit le corps, comme le réseau d'isothermes dans la représentation ordinaire en p, v, adoptée pour les fluides.

Généralement, le volume croît régulièrement à l'état solide, augmente brusquement au moment de la fusion, et croît plus vite à l'état liquide; la dilatation est plus rapide sous les faibles pressions, pour lesquelles le volume est plus grand. Ces courbes ont donc, selon toute vraisemblance, l'allure en éventail, avec sommet voisin de l'origine, comme les représente la *fig.* 1.

Les lignes, tracées en pointillé, qui passent par les points anguleux, vont probablement ([1]) en s'écartant vers les hautes températures et les hautes pressions; du côté des basses températures et des pressions petites ou négatives, on peut se demander si ces lignes se rapprochent sans se rejoindre et sont asymptotes, ou si ce sont deux branches d'une même courbe qui se ferme et définit un point critique, supérieur ou inférieur au zéro absolu.

Dans l'un ou l'autre cas, la courbe de rigidité nulle pour le solide, tracée en traits interrompus sur la figure, est probablement asymptote à une parallèle à l'axe des températures, pour un certain volume v_0, et à l'axe des volumes lui-même. S'il y a un point critique (minimum pour la plupart des corps, maximum pour l'eau), ce point peut se trouver dans le domaine de l'état solide, comme sur la figure, ou hors de ce domaine. Enfin la courbe des points anguleux, tracée en pointillé, subit certainement un changement brusque de direction aux points P, Q où elle traverse la limite ($\mu = 0$) du domaine de l'état solide.

10. *Discussion.* — Trois tracés ont été représentés à titre d'exemple des principaux types de propriétés qui

---

([1]) La chaleur spécifique à l'état liquide c_l est toujours plus grande qu'à l'état solide c_s; les deux relations thermodynamiques relatives à la fusion

$$\frac{\partial L}{\partial T} = \frac{L}{T} + c_l - c_s,$$

et

$$v_l - v_s = \frac{L}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right),$$

d'où

$$\frac{1}{v_l - v_s}\frac{\partial}{\partial T}(v_l - v_s) = \frac{c_l - c_s}{L} - \frac{\partial T}{\partial p}\frac{\partial^2 p}{\partial T^2},$$

montrent : la première, que L croît avec la température de fusion, et la dernière, que la valeur absolue de la différence des volumes $v_l - v_s$ croît si $\frac{\partial T}{\partial p}\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$ est négatif, ou positif et petit.

peuvent se rencontrer dans un même corps à diverses pressions.

1° *Fusion complète* SABL. — Les retards de fusion peu marqués correspondent au petit parcours AA′, possible moyennant précautions convenables. La surfusion, très importante, correspond au long parcours BB′, et s'étend peut-être bien au delà du point B′.

Sous pression moindre, le tracé, plus bas, ferait prévoir des retards de fusion plus importants, et une surfusion plus difficile si elle est limitée à la courbe $\mu = 0$ du solide, plus facile si elle s'étend jusqu'au voisinage de la droite ν_0.

Sous très faible pression ou sous traction, le tracé (SCDE) indique un changement de densité brusque (CD), sans changement d'état du corps, qui reste solide, puis, à plus haute température seulement (E), une fusion pâteuse. Une pareille succession de phénomènes, eu égard à l'impossibilité de l'homogénéité parfaite d'un solide isotrope, est propre à fournir toutes les variétés de déformations dites *permanentes,* et, en particulier, de déplacements du zéro.

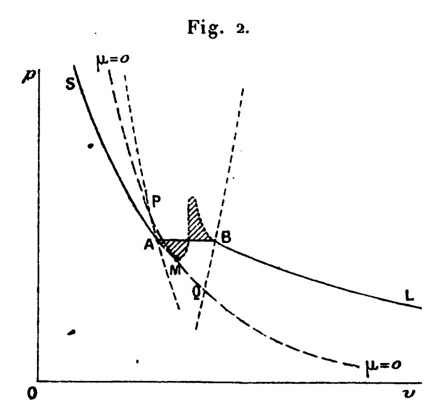
A plus haute pression, au contraire, le tracé (SFGH) indique une fusion pâteuse (F), suivie à plus haute température seulement d'un changement de densité, sans changement d'état du corps, qui reste liquide.

La figure a été tracée en supposant que les lignes CAG, DBM des points anguleux sont presque parallèles à l'axe des températures, ce qui est bien la disposition la plus probable, et fixe l'ordre d'apparition des phénomènes pour un même corps sous pression croissante. Cet ordre serait renversé si les deux lignes étaient à peu près parallèles à l'axe des températures. En l'absence de données expérimentales, il ne semble pas possible de préciser davantage.

11. *Continuité imparfaite de l'état solide et de l'état fluide.* — On peut se demander maintenant si l'ingénieuse et féconde suggestion de J. Thomson, relative à l'évapo-

ration, peut être étendue à la fusion; s'il est raisonnable de supposer qu'une loi de compressibilité unique convienne à l'état solide et à l'état liquide. La réponse est à mon avis négative, au moins en partie. Il me paraît raisonnable d'admettre que la courbe de la pression en fonction du volume et de la température du solide et celle du liquide ont un point commun situé sur la courbe de rigidité nulle, mais que la tangente y est différente. Sur la courbe de rigidité nulle, le solide limite et le liquide

Fig. 2.



LÉGENDE. — Les lettres se correspondent dans les deux figures.

peuvent être identiques; mais, du côté du solide, la structure est telle que la rigidité devienne positive (avec dérivée première finie); du côté du liquide, la structure est telle que la rigidité reste nulle. Il me paraît impossible que cette discontinuité dans les changements de structure ne se traduise pas par un changement brusque du coefficient de compressibilité. *En résumé, il est possible que, sous température constante, la pression varie d'une manière continue en fonction du volume malgré le changement d'état, mais la compressibilité change brusquement au point de rigidité nulle* (M, *fig.* 2).

Cette restriction ne gênerait en rien pour appliquer à

la loi de compressibilité le principe de l'aire totale nulle qui définit la position de la droite de changement brusque de densité (*fig.* 2); mais il est clair que l'impossibilité de donner une expression algébrique unique de cette courbe à point anguleux réduit beaucoup l'usage qu'on en pourrait faire, et doit rendre très prudent dans les tentatives d'extension à la fusion des faits généraux groupés autour de la théorie actuelle de l'évaporation.

MESURE DU COEFFICIENT DE VISCOSITÉ DE L'AIR;

PAR MM. CH. FABRY ET A. PEROT.

L'électromètre absolu dont nous avons précédemment donné la description n'atteint que très lentement sa position d'équilibre lorsque la distance des plateaux est faible, à cause de la viscosité de la couche d'air qui les sépare.

L'étude expérimentale du mouvement produit par l'addition d'une petite surcharge au centre du plateau mobile nous a conduits à une nouvelle mesure du coefficient de viscosité de l'air.

Imaginons l'appareil réglé de telle manière que les deux plateaux soient parallèles et supposons-les au repos; au centre du disque suspendu sur ressorts on dépose une masse additionnelle m. Le disque mobile se rapproche peu à peu du disque fixe; il s'agit d'étudier son mouvement.

Ce problème, en apparence très compliqué, est de beaucoup simplifié par les conditions spéciales de l'expérience.

La surcharge que nous avons employée a pour masse $m = 0^{gr},021855$. La force qui agit sur le plateau mobile est donc, au début du mouvement, de 20 dynes environ. Dans ces conditions, la compression de l'air est absolument négligeable, car la base du cylindre fixe ayant 28^{cmq}

la surcharge de 20 dynes correspondrait, si l'air ne s'écoulait pas, à un accroissement de pression de moins d'une dyne par centimètre carré, tandis que l'air compris entre les plateaux est à la pression atmosphérique, qui est d'environ 10^6 dynes par centimètre carré. La compression n'atteint pas *un millionième* et la variation de volume de l'air est absolument négligeable; on peut le traiter comme un fluide incompressible et sa loi de compressibilité n'intervient pas. En particulier, la question de savoir si ses transformations sont adiabatiques ou isothermes ne se pose pas.

En outre, le déplacement étant extrêmement lent, les forces d'inertie du plateau et de l'air sont négligeables. Dans les expériences que nous allons décrire, la vitesse du plateau n'a pas dépassé $1^{mm},5$ *à l'heure*, et la force d'inertie 10^{-4} dynes.

Ceci posé, soit, à l'instant t, h la distance des plateaux, F la résultante des forces (poids et élasticité des ressorts) qui agissent sur le plateau mobile. Considérons un point M de la couche d'air, défini par ses coordonnées semi-polaires r, z, θ, le plan $z = 0$ étant la surface du plateau fixe, et l'origine le centre de ce plateau.

Le disque mobile se déplaçant parallèlement à lui-même, la vitesse de l'air est dirigée suivant le rayon. Soient, au point M, v cette vitesse, fonction de r, de z et du temps t, et p la pression, fonction de r et de t.

1° *Équation de continuité.* — Le volume compris entre les deux plateaux et limité au cylindre de rayon r diminue, dans le temps dt, de

$$-\pi r^2 \frac{dh}{dt} dt.$$

Pendant le même temps, il sort de ce cylindre un volume d'air

$$2\pi r \int_0^h v\,dz;$$

cet air se conduisant comme un fluide incompressible, ces deux quantités sont égales, d'où l'équation

$$\int_0^h v\,dz = -\frac{r}{2}\frac{dh}{dt}.$$

Mais $\frac{dh}{dt}$ est fonction de t seulement; on peut donc satisfaire à cette équation en posant

$$(1)\qquad v = ur,$$

u étant une fonction *indépendante de* r, qui doit vérifier l'équation

$$(2)\qquad \int_0^h u\,dz = -\frac{1}{2}\frac{dh}{dt}.$$

2° *Équation du mouvement de l'air.* — Les forces qui agissent sur un élément de volume sont : la résultante des pressions et le frottement interne. L'inertie étant négligeable, ces deux forces se font équilibre.

Considérons un élément de volume (*fig.* 1) ayant le

Fig. 1.

point M pour centre de gravité, de hauteur dz, de longueur dr dans le sens du rayon, et d'étendue angulaire $d\theta$. Les pressions qui agissent sur lui ont une résultante dirigée suivant OM. En projetant ces pressions sur OM, on a

Sur AB : $pr\,d\theta\,dz$,

» A'B' : $-\left[pr + \frac{\partial(pr)}{\partial r}dr\right]dz\,d\theta$,

» AA' : $p\,dr\,dz\,\frac{1}{2}\,d\theta$,

» BB' : $p\,dr\,dz\,\frac{1}{2}\,d\theta$,

dont la somme est

$$\left[p - \frac{\partial(pr)}{\partial r}\right] dr\, d\theta\, dz$$

ou

$$-r\,\frac{\partial p}{\partial r}\, dr\, d\theta\, dz.$$

Soit η le coefficient de viscosité de l'air (¹). Sur la face supérieure de l'élément s'exerce, dans le sens OM, la force

$$-r\, d\theta\, dr\,\frac{\partial v}{\partial z}\,\eta,$$

et sur la face inférieure

$$r\, dr\, d\theta\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}\, dz\right)\eta,$$

dont la somme est

$$r\, dr\, d\theta\, dz\,\eta\,\frac{\partial^2 v}{\partial z^2}.$$

Écrivant que ce frottement fait équilibre à la résultante des pressions, on a l'équation du mouvement

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \eta\,\frac{\partial^2 v}{\partial z^2},$$

(¹) Rappelons que la viscosité d'un fluide a pour effet de produire des forces qui tendent à égaliser les vitesses des différents éléments de volume du milieu. Le *coefficient de viscosité* η est défini de la manière suivante : supposons une masse fluide animée d'un mouvement tel que la vitesse v ait partout la même direction, parallèle à Ox, et que sa grandeur soit fonction de la seule coordonnée z ; la vitesse est alors la même en tous les points de chaque plan horizontal. Si dS est un élément de surface horizontal, les deux éléments de volume situés au-dessus et au-dessous de cette surface seront soumis à des forces égales et contraires, l'une dans la direction du mouvement et l'autre en sens inverse. Ces forces tendent à accélérer celui des deux éléments de volume dont la vitesse est la plus petite et à ralentir l'autre. Leur valeur commune est

$$dF = \eta\,\frac{dv}{dz}\, dS.$$

et, tenant compte de (1),

$$\frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial r} = \eta \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}.$$

Le premier membre est indépendant de z, et le deuxième ne dépend pas de r; donc tous deux sont fonctions de t seulement; soit $-A$ cette fonction de t

$$(3) \qquad \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = -\frac{A}{\eta},$$

$$(4) \qquad \frac{\partial p}{\partial r} = -A r;$$

v, et par suite u, doit s'annuler pour $z = 0$ et $z = h$, à cause de l'adhérence de l'air et de la paroi solide. L'équation (3) donne alors par intégration

$$u = \frac{A}{2\eta} z(h - z),$$

et l'équation (2) devient

$$(5) \qquad \frac{dh}{dt} = -\frac{A}{\eta}\int_0^h z(h - z)dz = -\frac{1}{6}\frac{Ah^3}{\eta}.$$

Quant à p, il doit être égal à la pression atmosphérique p_0 pour $r = R$, en appelant R le rayon du disque fixe; en intégrant l'équation (4) on a

$$(4 \textit{ bis}) \qquad p = p_0 + \frac{A}{2}(R^2 - r^2).$$

3° *Équation du mouvement du disque.* — Les forces qui agissent sur le disque mobile sont : la force F et la résultante des pressions. Cette dernière a pour valeur

$$\int_0^R 2\pi r p\, dr = \pi A \int_0^R r(R^2 - r^2)dr = \frac{\pi A R^4}{4}.$$

L'équation du mouvement du disque est donc [1]

$$(6) \qquad F = \frac{\pi A R^4}{4};$$

éliminant A entre (5) et (6)

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{2 F h^3}{3 \pi R^4 \eta}.$$

La force F, résultante du poids et de l'élasticité des ressorts, diminue à mesure que le plateau approche de sa position d'équilibre; en appelant h_1 la distance qui correspond à l'équilibre, F est proportionnel à $h - h_1$, et l'on peut écrire

$$F = \Phi(h - h_1),$$

---

(1) Si dans l'équation (4 *bis*) on remplace A par la valeur tirée de l'égalité (6), on obtient

$$p - p_0 = \frac{2 F}{\pi R^4} (R^2 - r^2).$$

Au centre du disque ($r = 0$) l'excès de pression sur la pression extérieure sera

$$p - p_0 = 2 \frac{F}{\pi R^2}.$$

Cette compression est double de celle qui se produirait uniformément dans la masse d'air si ce fluide ne pouvait s'écouler. Dans une partie de la masse, l'écoulement de l'air a pour effet d'augmenter la pression. Ce fait s'explique si l'on remarque que l'écoulement de l'air a pour effet de diminuer la distance des plateaux.

S'il était possible de réunir un manomètre aux diverses parties de la masse d'air, on trouverait une pression décroissante du centre au bord, et l'accroissement de pression au centre serait double de celui que produirait la surcharge en supposant que l'air ne s'écoule pas. Cette remarque nous a fourni l'explication d'un phénomène que nous avions observé dans des expériences anciennes, et dont la raison nous avait échappé : un système d'anneaux de Newton était produit entre une surface liquide et la face convexe d'une lentille. Si l'on *rapproche* brusquement la lentille de l'eau, on voit les anneaux voisins du centre se contracter d'abord, ce qui indique que l'épaisseur centrale de la lame d'air *augmente;* au bout de quelques secondes ce mouvement s'arrête, et les anneaux prennent rapidement leur mouvement en sens inverse. Dans la première phase, la compression de l'air au centre a refoulé le liquide d'une quantité supérieure au déplacement de la lentille.

Φ étant une constante qui dépend de la sensibilité des ressorts. L'équation du mouvement devient

$$(7) \qquad -\frac{dh}{dt} = \frac{2\Phi h^3(h-h_1)}{3\pi R^4 \eta}.$$

Cette équation s'intègre immédiatement en l'écrivant

$$dt = \frac{3\pi R^4 \eta}{2\Phi} \frac{dh}{h^3(h_1-h)};$$

d'où

$$(8) \qquad \begin{cases} t = \dfrac{3\pi R^4 \eta}{2\Phi} \displaystyle\int \frac{dh}{h^3(h_1-h)} \\ \quad = \dfrac{3\pi R^4 \eta}{2\Phi h_1^3}\left[\mathcal{L}\dfrac{h}{h-h_1} - \dfrac{h}{h_1}\dfrac{1}{2}\left(\dfrac{h}{h_1}\right)^2\right] + \text{const.} \end{cases}$$

Telle est l'équation qui caractérise la loi du mouvement et qui permet de calculer le temps nécessaire pour passer d'une position donnée à une autre. Elle contient au dénominateur h_1^3 ; aussi les mouvements deviennent-ils extrêmement lents lorsque la distance des plateaux est faible. Pour donner une idée de la lenteur de ces mouvements, on a calculé le temps nécessaire pour que le disque parcoure les $\frac{9}{10}$ de sa course, en supposant le déplacement total assez petit pour n'être qu'une faible fraction de la distance initiale des plateaux. Cette distance est exprimée en demi-longueurs d'onde de la lumière du sodium ou, ce qui revient au même, par le numéro d'ordre de la frange correspondante.

Distances des plateaux en demi-longueurs d'onde.	Temps nécessaire pour que le plateau parcoure les $\frac{9}{10}$ de sa course.
50	608^s
100	152
200	37
300	17
500	6

C'est principalement cette extrême lenteur des mouvements pour les petites distances qui nous a empêchés d'employer notre électromètre avec des distances inférieures à $250 \frac{\lambda}{2}$. D'autre part, au-dessus de $500 \frac{\lambda}{2}$ l'amortissement est faible (le calcul précédent n'est même plus exactement applicable parce que l'inertie n'est plus négligeable); l'appareil devient bien plus sensible aux trépidations, et son emploi comme électromètre est difficile.

Expériences. — C'est à des distances comprises entre 120 et $170 \frac{\lambda}{2}$ que nous avons étudié la viscosité; les mouvements sont assez lents pour rendre facile la mesure du temps, et pas assez cependant pour gêner le réglage de l'appareil, comme cela aurait lieu aux distances plus faibles.

L'appareil étant réglé de telle manière que les plateaux soient parallèles et à une distance convenable avec la surcharge soulevée, on détermine la position de celle-ci de manière qu'en se posant elle donne au plateau mobile un déplacement parallèle sans aucun basculement.

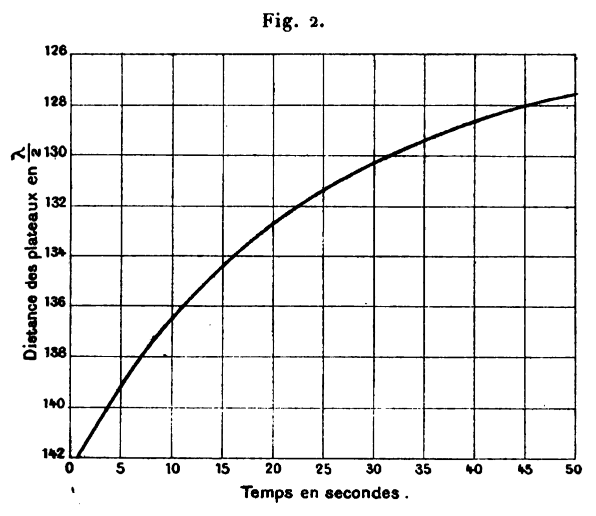
La surchage étant soulevée, on détermine approximativement la distance initiale des plateaux au moyen d'une de nos lames étalons. On éclaire l'appareil au moyen d'un chalumeau contenant des sels de sodium et de lithium. On dépose la surcharge sur le disque, et l'on note, au moyen du chronographe de Regnault, l'instant du passage des franges jaunes successives au centre du disque. Sur le même chronographe s'inscrivent les battements de l'horloge de temps moyen de l'observatoire de Marseille, reliée électriquement à la Faculté des Sciences. Pour connaître sans erreur possible les numéros des franges, on note d'une façon spéciale le passage de l'une des coïncidences des franges jaunes et rouges.

Le déplacement total, produit par la surcharge de 21^{mg}, était d'environ 18 à 19 franges.

On connaît ainsi les instants où la distance des plateaux

a une série de valeurs connues, et l'on peut construire une courbe en prenant les temps t comme abscisses, et comme ordonnées les distances h des plateaux, ou simplement les numéros d'ordre n des franges, qui leur sont proportionnels $\left(h = n\frac{\lambda}{2}\right)$. La *fig.* 2 donne l'une de ces courbes.

Fig. 2.



La loi du mouvement résultant de l'intégration de l'équation (7) se prête mal à la détermination de η. On pourrait, il est vrai, se servir de l'équation différentielle elle-même, qui est fort simple, mais alors il faudrait déterminer sur la courbe les valeurs de la vitesse $\frac{dh}{dt}$, ce qui ne peut se faire avec précision. La méthode suivante n'exige pas que l'on connaisse une tangente à la courbe; elle fait au contraire intervenir tous ses points d'une manière très simple.

L'équation (7) peut s'écrire

$$-\frac{dh}{h^3} = \frac{2\Phi}{3\pi R^4 \eta}(h - h_1)dt.$$

Intégrant de $t = t_2$ à $t = t_3$, temps auxquels correspondent les distances h_2 et h_3,

$$\frac{1}{h_3^2} - \frac{1}{h_2^2} = \frac{4\Phi}{3\pi R^4 \eta} \int_{t_2}^{t_3} (h - h_1)\,dt.$$

La valeur de la distance finale h_1 est difficile à obtenir directement, à cause de l'extrême lenteur du mouvement à la fin de l'expérience; il faudrait attendre plusieurs minutes pour que ce mouvement soit pratiquement achevé, et le moindre déplacement progressif du plateau fixe, par suite de dilatation, pourrait fausser d'une fraction de frange la valeur de h_1. Aussi doit-on traiter h_1 comme une inconnue, dont on a seulement une valeur approchée H. L'équation précédente peut s'écrire

$$\frac{1}{h_2^2} - \frac{1}{h_3^2} = \frac{4\Phi}{3\pi R^4 \eta} \left[\int_{t_2}^{t_3} (h - H)\,dt - (h_1 - H)(t_2 - t_3) \right].$$

L'intégrale qui entre dans cette équation est évaluée au moyen du planimètre. Le temps t_2 restant constant, on obtient, en donnant successivement à t_3 diverses valeurs, une série d'équations dans lesquelles tout est connu, sauf η et $h_1 - H$. Cette dernière quantité est déterminée par la condition que le rapport

$$\frac{\displaystyle\int_{t_2}^{t_3} (h - H)\,dt - (h_1 - H)(t_3 - t_2)}{\dfrac{1}{h_3^2} - \dfrac{1}{h_2^2}}$$

soit constant. On arrive à cette détermination par un tâtonnement très facile, parce que $h_1 - H$ ne dépasse pas quelques dixièmes de frange. La constance exacte de ce rapport, pour une valeur convenable de h_1, confirme l'exactitude de la loi du mouvement, trouvée par le calcul, et justifie les hypothèses faites pour traiter le problème.

h_1 étant ainsi connu, on aura pour Φ la valeur

$$\Phi = \frac{mg}{h_0 - h_1},$$

h_0 étant la distance initiale des plateaux.

On en déduit la valeur de η

$$\eta = \frac{4mg}{3\pi R^4 (h_0 - h_1)} \frac{\int_{t_2}^{t_3} (h - \mathrm{H})\,dt - (h_1 - \mathrm{H})(t_2 - t_3)}{\frac{1}{h_1^2} - \frac{1}{h_2^2}}.$$

Il est commode, pour les calculs, d'exprimer toutes les distances h en demi-longueurs d'onde, ou par le numéro de la frange correspondante; on posera donc

$$h = n\frac{\lambda}{2}, \qquad h_1 = n_1\frac{\lambda}{2}, \qquad \ldots, \qquad \mathrm{H} = \mathrm{N}\frac{\lambda}{2},$$

et l'on aura

$$\eta = \frac{mg\lambda^2}{3\pi R^4} \frac{1}{n_0 - n_1} \frac{\int_{t_2}^{t_3} (n - \mathrm{N})\,dt - (n_1 - \mathrm{N})(t_3 - t_2)}{\frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_2^2}},$$

$\mathrm{R} = 2^{\mathrm{cm}},9752$,

$m = 0^{\mathrm{g}},021855, \qquad g = 980,54, \qquad mg = 21^{\mathrm{dynes}},43,$

$\lambda = 5,893.10^{-5}$.

d'où

$$\frac{mg\lambda^2}{3\pi R^4} = 1,00706.10^{-10}.$$

Voici, comme exemple, le détail du calcul de l'expérience dont le résultat est résumé par la *fig.* 2.

La distance initiale est $n_0 = 143$ demi-longueurs d'onde.

Nous prendrons $t_2 = 0,62$; alors $n_2 = 142$. Comme valeur approchée de la distance finale, on a admis $\mathrm{N} = 124,3$. Le Tableau suivant donne, pour quelques valeurs de t_3, les valeurs de $\frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_2^2}$ et de $\int_{t_2}^{t_3} (n - \mathrm{N})\,dt$:

t_3.	n_3.	$\frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_2^2}$.	$\int_{t_2}^{t_3} (n - N)\,dt$.	$\frac{\int_{t_2}^{t_3} (n - N)\,dt}{\frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_2^2}}$.	$\frac{\int_{t_2}^{t_3} (n - N)\,dt - 0,3(t_3 - t_2)}{\frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_2^2}}$.
$0,62 = t_2$	$142 = n_2$	0	0	»	»
6,79	138	$3,00.10^{-6}$	98,1	$32,70.10^6$	$32,08.10^6$
13,38	135	5,35	175,6	32,82	32,13
19,08	133	6,99	231,0	33,05	32,45
31,46	130	9,58	317,0	33,09	31,96
45,14	128	11,43	381,4	33,36	32,19
				Moyenne.........	$32,16.10^6$

On voit que le quotient $\dfrac{\int_{t_2}^{t_3} (n - \mathrm{N})\,dt}{\frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_2^2}}$ va en augmentant régulièrement, ce qui montre que la valeur de N ne représente pas exactement la distance finale. Au contraire, $\dfrac{\int_{t_2}^{t_3} (n - \mathrm{N})\,dt - 0{,}3(t_3 - t_2)}{\frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_2^2}}$ ne varie pas d'une façon systématique, et a pour valeur moyenne $32{,}16.10^6$. On admettra donc $n_1 - \mathrm{N} = 0{,}3$; par suite, $n_1 = 124{,}6$ et $n_0 - n_1 = 18{,}4$. Donc

$$\eta = 1{,}00706 \times 10^{-10}\,\frac{32{,}16.10^6}{18{,}4} = 1{,}76.10^{-4}.$$

Comme contrôle, on a introduit les valeurs de ces constantes dans l'équation (8), et l'on a comparé les valeurs du temps observées avec les valeurs ainsi calculées. Le Tableau suivant montre que les différences, de l'ordre du dixième de seconde, ne dépassent pas l'incertitude des observations elles-mêmes :

Distance des plateaux en demi-longueurs d'onde n.	Temps calculé.	Temps observé.	Obs.-Calc.
	s	s	s
142	0,72	0,62	−0,10
141	2,06	2,07	+0,01
140	3,51	3,54	+0,03
139	5,11	5,24	+0,13
138	6,85	6,79	−0,06
137	8,77	8,90	+0,13
136	10,90	11,00	+0,10
135	13,28	13,38	+0,10
134	15,94	16,08	+0,14
133	18,98	19,08	+0,10
132	22,48	22,33	−0,15

Distance des plateaux en demi-longueurs d'onde *n*.	Temps calculé.	Temps observé.	Obs.-Calc.
	s	s	s
131	26,59	26,47	—0,12
130	31,51	31,46	—0,05
129	37,58	37,48	—0,10
128	45,41	45,14	—0,27
127	56,21	56,22	+0,01

Quatre expériences distinctes, faites de la même manière, ont conduit aux résultats suivants :

Distance initiale des plateaux en demi-longueurs d'onde.	η.
134	$1,73.10^{-4}$
143	1,76
157	1,74
167	1,70
Moyenne.....	$\eta = \mathbf{1,73.10^{-4}}$

ÉTUDE DES CHALEURS LATENTES DE VAPORISATION DE QUELQUES LIQUIDES;

Par M. W. LOUGUININE.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

DONNÉES DES EXPÉRIENCES ET CONCLUSIONS.

PREMIÈRE PARTIE.

CHALEURS SPÉCIFIQUES.

Le but que j'avais en vue en entreprenant les recherches exposées dans cette Étude a été en partie indiqué dans un premier Mémoire (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7ᵉ série, t. VII). Mais, en dehors du fait principal que j'y ai constaté et qui permet de tirer de la loi dite *de Trouton* le moyen de calculer les chaleurs latentes de vaporisation de groupes de substances chimiques d'un même type, en se basant sur l'étude expérimentale d'une seule d'entre elles, il s'est présenté à ma connaissance une série de faits qui, d'abord, n'avaient pas attiré mon attention et qui se rattachent au sujet qui m'a occupé.

Il s'est trouvé que les anomalies apparentes observées pour les valeurs de $\frac{MS}{T}$, se rapportant aux substances dont j'ai déterminé les chaleurs latentes de vaporisation, se trouvent correspondre à des faits établis par d'autres savants, surtout par Ramsay et Schield, dans leurs recherches sur les tensions superficielles des liquides (*Zeitschrift für physikalische Chemie,* t. XII, p. 483), recherches qui ont donné à ces savants le moyen de déterminer la grandeur relative des molécules liquides. D'après ces savants, certains corps ont, à l'état liquide,

une molécule polymérisée relativement à la molécule de la même substance prise à l'état de vapeur; et ce sont les mêmes corps, pour lesquels cette polymérisation de la molécule liquide a été constatée, que les valeurs de $\frac{MS}{T}$ ont été trouvées plus grandes que pour la majorité des substances étudiées.

Ph. Guye (*Archives III,* t. XXIII, p. 197, et t. XXXI, janvier et février 1893), dans ses études sur les poids moléculaires des substances à l'état liquide, est arrivé à des conclusions analogues. Cette concordance de résultats, provenant de recherches d'ordres absolument différents, est consignée à la fin de ce Mémoire ainsi que d'autres considérations auxquelles j'ai été amené par mes expériences.

Les expériences dont je donne actuellement les résultats ont été exécutées à l'aide de la méthode décrite en détail dans mon premier Mémoire.

J'ai déterminé les chaleurs latentes de vaporisation de substances appartenant à des groupes très divers de la Chimie organique. J'ai étudié :

1. Les alcools saturés de la série grasse, ainsi que l'alcool allylique non saturé;
2. Les acétones de la série grasse et l'oxyde de mésityle qui peut être regardé comme un acétone non saturé. J'ai étudié également un aldéhyde de la série aromatique : l'aldéhyde benzoïque;
3. Les éthers neutres des acides bibasique, carbonique et oxalique, ainsi que l'acétale;
4. L'octane et le décane, hydrocarbures de la série grasse saturée;
5. Le glycol éthylénique;
6. L'alcool benzylique.

De plus, j'ai déterminé, comme contrôle de mes expériences, les chaleurs latentes de vaporisation de substances déjà étudiées par mes prédécesseurs; j'ai choisi, dans ce

but, l'alcool éthylique et la benzine qui avaient été l'objet d'expériences faites avec beaucoup de soin: la première, par divers expérimentateurs, et la seconde par R. Schiff.

Ces déterminations des chaleurs latentes de vaporisation se rapportent à des groupes de la Chimie organique absolument distincts l'un de l'autre, jointes à celles exécutées par R. Schiff sur d'autres groupes, complètement différents de ceux que j'ai étudiés, embrassent, dans leur ensemble, une grande partie des substances faisant le sujet de la Chimie organique. J'ai été obligé de laisser de côté les acides, car ces substances eussent attaqué mon appareil construit en laiton doré; j'ai reculé devant la dépense d'en établir un en platine, et le verre était trop fragile pour être employé à la fabrication d'un instrument aussi délicat et compliqué que celui qui m'a servi dans mes recherches.

Néanmoins, le nombre des substances actuellement étudiées est assez considérable pour permettre d'arriver à des conclusions d'un ordre assez général.

Dans toute recherche de Chimie physique, il est d'une extrême importance de n'opérer qu'avec des substances amenées au plus grand degré de pureté qui puisse être atteint; aussi, me suis-je astreint à purifier avec un soin extrême celles qui ont servi à mes expériences. Les matières sur lesquelles j'ai opéré provenaient presque toutes de la fabrique de Kahlbaum, à Berlin; elles ont été soumises à de nombreuses distillations fractionnées, durant lesquelles une très grande partie de la matière a été rejetée comme n'étant pas suffisamment pure. Dans mes purifications, je suis généralement parti de 1^{kg} de liquide, tel qu'il m'était livré par la fabrique, et je n'ai habituellement obtenu comme résultat définitif que 100^{gr} ou tout au plus 150^{gr} de liquide qui, souvent, avait une température d'ébullition absolument stable, ou bien variant de $0°,2$ ou au plus $0°,3$ sans que, d'une distillation à l'autre, la température d'ébullition et la quantité de matière distillée

fût modifiée d'une manière appréciable (la pression barométrique restant la même).

Les substances ainsi purifiées ont été soumises à des analyses organiques qui en ont démontré la grande pureté. Les résultats de ces analyses sont donnés plus loin, précédant la détermination des chaleurs latentes de vaporisation des différentes substances.

Pour pouvoir déterminer les chaleurs latentes de vaporisation, par la méthode dont je me suis servi, il était indispensable de connaître les chaleurs spécifiques des liquides prises entre des limites de température très précises; les températures voisines de leur point d'ébullition et la température ambiante (à peu près 20°) à laquelle j'ai généralement exécuté mes déterminations des chaleurs latentes de vaporisation, et c'est l'étude de ces chaleurs spécifiques qui fait le sujet de la première Partie de ce Mémoire.

A. — DÉTERMINATION DES CHALEURS SPÉCIFIQUES DES LIQUIDES ÉTUDIÉS.

Dans ces dernières années, les déterminations des chaleurs spécifiques des liquides organiques ont été l'objet d'expériences exécutées avec beaucoup de soin par Von Reiss (*Wied. Annal.*, t. XIII) et par R. Schiff (*Annal. der Chemie und Pharmacie*, vol. 234).

Les recherches de mes prédécesseurs avaient pour but l'étude complète des chaleurs spécifiques des liquides; ils ont tâché d'arriver à les connaître pour diverses températures et ont dû faire dans ce but, pour chacun des liquides étudiés, un certain nombre de déterminations de chaleurs spécifiques prises à diverses températures. Ils ont établi, à l'aide de ces expériences, des formules exprimant les relations entre les chaleurs spécifiques et les températures; c'est ainsi que Von Reiss a pu calculer les chaleurs spécifiques de divers liquides, prises entre leur température d'ébullition et la température de 20°.

Ces deux expérimentateurs ont opéré en transportant rapidement à la main le vase contenant la substance étudiée, depuis l'étuve où elle était chauffée, jusqu'au calorimètre dans lequel elle devait être plongée. Les dimensions des calorimètres employés, les volumes et la forme des vases contenant les liquides et enfin les étuves dans lesquelles ils étaient chauffés, différaient dans les recherches exécutées par Von Reiss et R. Schiff, mais ces savants ont cru pouvoir admettre que, durant le transport à la main de la substance, depuis l'étuve jusqu'au calorimètre, il ne se perdait qu'une quantité négligeable de chaleur, ce qui devrait, dans tous les cas, être démontré.

Le but que je me suis proposé était beaucoup plus restreint. J'avais besoin, pour calculer les chaleurs latentes de vaporisation des substances, d'en connaître les chaleurs spécifiques moyennes prises entre des températures aussi voisines que possible de leur point d'ébullition et la température ambiante; au lieu de calculer cette chaleur spécifique à l'aide de formules établies pour chacune des substances, j'ai préféré obtenir ces valeurs par l'expérience directe. Pour y arriver j'ai amené les substances étudiées à des températures ne différant que peu de leur température d'ébullition (de 2° ou 3° au plus) et j'ai cru pouvoir admettre que la variation de la chaleur spécifique correspondant à ce petit intervalle de température était négligeable. La substance ainsi chauffée était transportée, dans la plupart de mes expériences, d'une manière automatique depuis l'étuve jusqu'au calorimètre.

Je me suis servi, dans ces déterminations, d'un appareil que j'ai décrit sous sa forme primitive dans un Mémoire précédent (Nouvelle étuve pour calorimètre à glace : *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXVII, p. 398); mais j'ai été obligé de le modifier pour l'adapter aux déterminations que j'ai été amené à faire dans ces dernières recherches. Dans cet appareil l'ampoule contenant la substance étudiée était chauffée dans une étuve fixée sur un

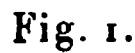
chariot mobile qui pouvait se transporter sur des rails, être rapproché ou éloigné du calorimètre, qui était établi dans une position fixe. Je m'étais arrangé de manière que rien ne fût changé aux conditions d'échauffement de la substance durant cette marche de l'étuve vers le calorimètre.

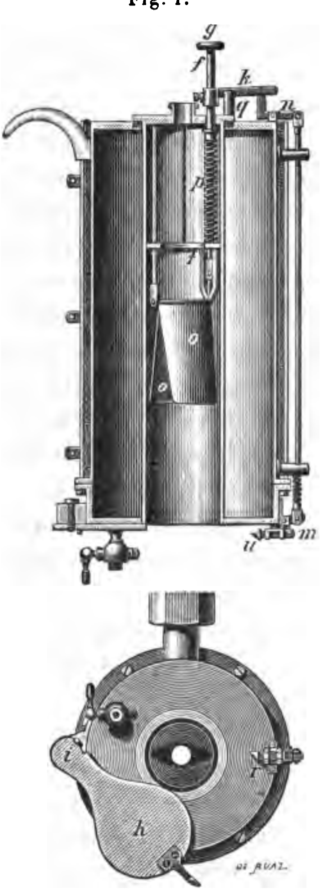
Je renvoie, pour la description détaillée du premier appareil, au Mémoire cité plus haut, et je me contente d'indiquer les quelques modifications que j'y ai apportées dans les derniers temps. Mon appareil primitif était destiné à chauffer les substances exclusivement dans de la vapeur d'eau. J'avais établi dans ce but une chaudière ayant une capacité d'à peu près 600^{cc}. Dans les recherches actuelles j'ai dû échauffer les substances à des températures variables, allant d'à peu près $80°$ à $160°$, et employer souvent dans ce but les portions de liquide provenant des purifications des substances mêmes que j'étudiais, qui passaient à la distillation à des températures différant peu de celles de la substance pure. Ces liquides, destinés à l'échauffement de l'étuve, étaient généralement déjà assez purs, mais je disposais rarement de plus de 200^{gr} à 300^{gr} de ces substances; cette circonstance m'a obligé de diminuer les dimensions de la chaudière et par conséquent celles de tout l'appareil. J'ai diminué ainsi notablement la longueur du tube qui amenait la vapeur de la chaudière à l'étuve.

La plaque destinée à la fermeture de l'ouverture inférieure du canal de l'étuve s'ouvrait primitivement de haut en bas. Cette disposition augmentait la longueur et le temps de la chute du corps jusqu'au calorimètre. Pour obvier à cet inconvénient, dans l'appareil modifié, cette plaque *ih*, lors de l'ouverture de l'étuve, se déplace dans un plan horizontal par un mouvement analogue à celui des obturateurs des appareils de photographie.

Cette disposition se voit sur la *fig.* 1 ci-jointe; j'y ai indiqué également les deux demi-cônes *o*, *o* entre lesquels est retenue l'ampoule échauffée. Primitivement, les deux

petits leviers, sur le croisement desquels pesait la tige destinée à éloigner l'un de l'autre ces deux demi-cônes, étaient disposés dans l'axe du canal central. Un thermo-


Fig. 1.



mètre, placé latéralement dans le même canal, donnait la température à laquelle l'ampoule était chauffée; on disposait le résevoir de ce thermomètre aussi près que possible de l'ampoule; néanmoins cette manière de déterminer la température du liquide étudié ne donnait pas

de certitude absolue et, pour me garantir contre les causes possibles d'erreur, j'étais obligé d'échauffer la substance pendant un temps très long, durant deux heures et demie à trois heures, pour arriver à une sécurité complète.

Dans la disposition nouvelle indiquée sur la *fig.* 1, les petits leviers croisés et la tige *gfp*, servant à la séparation des deux moitiés *o*, *o* du cône contenant l'ampoule, sont disposés latéralement. Quant au thermomètre indiquant la température de la substance, il est placé dans l'axe même du canal de l'étuve. Je fais plonger son réservoir dans une petite ampoule remplie d'huile lourde de naphte fixée dans un anneau de laiton que l'on voit sur la *fig.* 1 (les ampoules ne sont pas représentées sur la *fig.* 1); cette ampoule est disposée immédiatement au-dessus de celle contenant la substance étudiée et en contact avec elle. On peut admettre, dans ces conditions, que la température indiquée par le thermomètre plongeant dans l'huile de l'ampoule fixe est la même que celle à laquelle est amené le liquide soumis à l'expérience.

Je me suis servi, pour indiquer la température dans l'étuve, de thermomètres courts de deux types différents.

La première série comportait cinq thermomètres allant de 60° à 160°; ces thermomètres, gravés sur tige, portaient quelques divisions dans le voisinage du point zéro, puis une ampoule, au-dessus de laquelle commençaient les divisions de l'échelle thermométrique qui, pour chacun des thermomètres, ne comptait que 20°, sans autre subdivision. Ces thermomètres, fabriqués en verre d'Iéna, ont été vérifiés à l'Institut impérial de Physique de Charlottenbourg, près Berlin, qui m'en a donné les corrections de 5° en 5°; j'en ai tiré, par un procédé graphique, les corrections correspondantes à chaque degré.

Une seconde série de thermomètres, également très courts, a été construite pour moi avec beaucoup de soin par Baudin; ces thermomètres portaient quelques divisions près du point zéro, puis une ampoule et enfin 20°

dont chacun était divisé en cinq parties. Comme, durant ces expériences, toutes les lectures des thermomètres ont été faites à la lunette, je pouvais facilement déterminer avec les thermomètres de cette seconde série, le $\frac{1}{50}$ de degré. J'ai comparé soigneusement les thermomètres des deux séries et n'ai jamais trouvé entre leurs indications de différence dépassant $\frac{1}{10}$ de degré. Les thermomètres de la première série avaient une longueur d'à peu près 14^{cm}, ceux de la seconde à peu près 16^{cm}, ce qui, étant données les dimensions de l'étuve, permettait d'éviter presque complètement les colonnes émergentes.

Dans les cas, fort rares, où j'ai dû y avoir recours, j'ai déterminé par des expériences spéciales les corrections correspondantes.

Le calorimètre, dans lequel tombait la substance échauffée, contenait 150^{gr} d'eau; il était muni d'un agitateur vertical actionné par un petit moteur électrique et était isolé sur un triangle en ébonite, dans la cavité d'une enceinte préservatrice remplie d'eau.

Pour maintenir l'ampoule renfermant la solution tombée dans le calorimètre, dans une position centrale, ce qui était indispensable pour éviter qu'elle ne gênât la marche régulière de l'agitateur, j'ai établi une légère cage en fil de laiton; cette cage se composait d'un cercle entrant à frottement dans le calorimètre et portant huit tigelles descendantes, se rapprochant entre elles vers le fond et formant la cage. Le tout pouvait facilement être retiré du calorimètre quand il devait être vide et desséché.

L'ampoule tombée dans le calorimètre était maintenue, grâce à cette cage, dans une position centrale. Dans les cas où j'employais des ampoules en verre très mince que, vu la disposition du cône *o*, *o*, j'étais obligé de faire tomber la pointe en bas, il y avait danger qu'il n'y eût rupture lors de leur chute; pour éviter cet accident, je disposais au fond du calorimètre une triple rondelle en toile métallique formant tampon.

L'étuve mobile, le calorimètre, ainsi que les pièces y jointes, étaient construits en laiton fortement doré. Ce travail a été très soigneusement exécuté par un mécanicien de Moscou. Le poids des diverses pièces qui composaient le calorimètre a été déterminé avec beaucoup de précision et leur valeur en eau était connue. Pour mesurer la marche de la température dans le calorimètre, dans lequel tombait l'ampoule, j'ai employé des thermomètres identiques à ceux qui m'ont servi dans les déterminations des chaleurs latentes de vaporisation, dont la description a été donnée dans le premier Mémoire de ce Travail.

Pour pouvoir rapprocher l'étuve du calorimètre et l'amener à une position absolument centrale par rapport à ce dernier, j'ai été obligé de donner au thermomètre du calorimètre une position inclinée et d'établir dans ce but au pied de l'appareil une tige métallique inclinée, le long de laquelle on faisait marcher parallèlement au thermomètre, la lunette servant aux lectures des températures; cette disposition a été indiquée dans mon Mémoire : *Nouvelle étuve pour calorimètre à glace* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXVII). Les substances étudiées étaient renfermées comme il vient d'être indiqué dans des ampoules fabriquées en verre ou en argent. Je me servais des premières quand la température de l'étuve ne dépassait pas 120°, car j'ai observé que les ampoules fabriquées avec les verres ordinaires de Thuringe, dont je disposais, éclataient au contact de l'eau du calorimètre quand elles étaient échauffées à des températures plus élevées; j'ai expérimenté également, avec peu de succès, des ampoules en verre provenant de la fabrique Schott, à Iéna. Le verre des ampoules, dont je me servais généralement, pesait à peu près 6gr, elles contenaient de 7gr à 8gr de substance et, pour éviter qu'elles ne surnageassent dans l'eau du calorimètre, elles étaient lestées avec à peu près 4gr de gros fil de platine; elles étaient fermées à la lampe d'émailleur. La chaleur spécifique du verre dont elles étaient formées a été

soigneusement déterminée pour différents intervalles de température, les valeurs ainsi trouvées ont servi dans le calcul de ces expériences.

Dans le cas où j'ai dû échauffer la substance à des températures supérieures à 120°-130°, j'ai eu recours à des ampoules en argent munies d'un petit bouchon d'étain à l'aide duquel on les fermait par soudure. Pour me convaincre que la fermeture ainsi faite était absolument hermétique, je commençais par peser l'ampoule et je répétais cette opération après l'avoir échauffée durant une ou deux heures dans l'étuve à une température un peu supérieure au point d'ébullition du liquide; généralement, dans cette épreuve, le poids de l'ampoule ne variait que de quelques décimilligrammes.

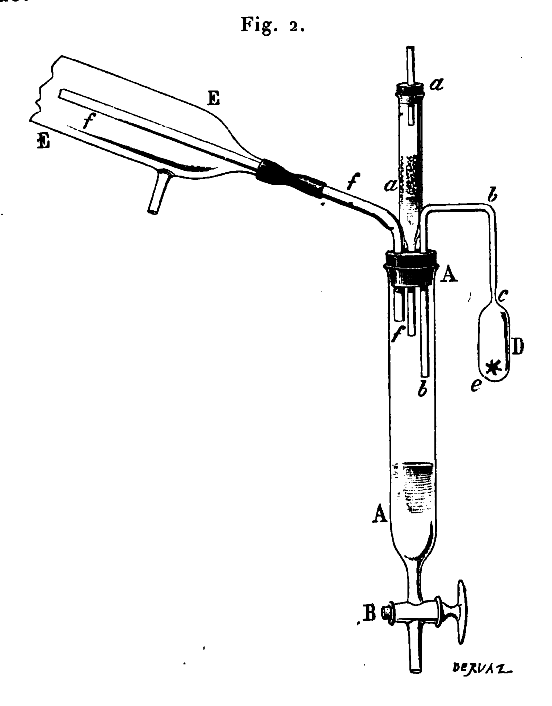
Les poids de l'argent, de l'étain et de la substance renermée dans les ampoules ont été soigneusement déterminés pour chaque série d'expériences. J'ai déterminé la chaleur spécifique de l'argent servant à la fabrication de ces ampoules, et cela également pour divers intervalles de températures. Le poids du petit bouchon en étain ne dépassait jamais quelques centigrammes pour 10^{gr} ou 12^{gr} d'argent formant le poids de l'ampoule; les chaleurs spécifiques de l'argent et de l'étain ne différant que peu, j'ai cru pouvoir admettre dans les calculs que l'ampoule était composée exclusivement d'argent.

Dans les cas où j'avais à étudier des liquides très hygroscopiques, par exemple l'alcool éthylique ou la benzine, j'ai eu recours à un petit appareil représenté sur la *fig.* 2.

Il se compose d'un tube cylindrique AA d'à peu près 20^{mm} de diamètre muni dans sa partie inférieure d'un robinet B; l'orifice supérieur de ce tube est soigneusement fermé par un bouchon de liège percé de trois ouvertures. L'ouverture centrale est traversée par un tube *aa* rempli de chlorure de calcium : c'est par lui que le tube AA communique avec l'air extérieur. Par l'une des ouvertures la-

térales du bouchon passe le tube recourbé *bb* étranglé en *c* immédiatement au-dessus de l'ampoule D, destinée à contenir le liquide hygroscopique qui doit être soumis à l'étude. Le but que je me proposais était de remplir cette ampoule du liquide étudié sans qu'il y eût pendant cette opération communication avec l'air ambiant toujours plus ou moins humide.

Fig. 2.



Pour y arriver, j'ai donné à mon petit appareil la disposition suivante : A travers la troisième ouverture du bouchon passe le tube *ff* qui forme la continuation d'un réfrigérant incliné. La partie supérieure de ce dernier est reliée à un second réfrigérant vertical surmontant un ballon contenant la substance qui doit être déshydratée et introduite dans l'ampoule; ces dernières pièces ne sont pas représentées sur la *fig.* 2.

On commence par verser dans le ballon la substance

déjà préalablement déshydratée par une longue ébullition sur de la chaux vive, dans le cas de l'alcool éthylique, ou sur P^2O^5 quand il s'agit de la benzine. On introduit dans le ballon une certaine quantité de la substance déshydratante, après quoi on le ferme à l'aide d'un bouchon traversé par le réfrigérant vertical; on réunit le bout de celui-ci avec un second réfrigérant incliné E et l'on commence à chauffer le liquide contenu dans le ballon.

Durant cette première opération, on fait passer l'eau dans l'enveloppe du réfrigérant vertical, et la substance qui s'évapore y est condensée et retombe dans le ballon. Au bout de cinq à six heures d'ébullition, quand on peut être sûr que le liquide est absolument déshydraté, on fait évacuer l'eau entourant le réfrigérant vertical et on la fait passer dans l'enveloppe du réfrigérant incliné; les vapeurs du liquide traversent, dans ces conditions, le tube du réfrigérant vertical, sans s'y condenser, se condensent dans le réfrigérant incliné E et pénètrent à l'état de liquide dans le tube récipient AA.

Pour plus de sûreté, on fait évacuer à l'aide du robinet inférieur B les premières parties du liquide ainsi distillées, mais en empêchant toutefois l'entrée de l'air extérieur, c'est-à-dire en ne vidant pas complètement le tube AA; après avoir répété cette opération trois ou quatre fois, on laisse le liquide monter dans le tube AA, de manière à le remplir assez pour que le tube recourbé *aa* y plonge. En chauffant légèrement l'ampoule D, on en fait sortir quelques bulles d'air qui, au refroidissement, sont remplacées par une petite quantité de liquide que l'on éloigne en chauffant; après quoi, au refroidissement, l'ampoule se remplit complètement de liquide; on en chasse une certaine quantité en la chauffant, puis un coup de chalumeau dirigé sur l'étranglement *c* permet de la fermer et de la séparer du tube *bb*.

Le tube *bb*, ayant été pesé avec l'ampoule vide avant l'expérience, une nouvelle pesée de l'ampoule remplie de

liquide, ainsi que de la partie du tube séparée et soigneusement desséchée, donne le poids du liquide scellé dans l'ampoule. Enfin, en pesant la partie du tube *b* séparée de l'ampoule, on obtient le poids du verre formant cette dernière. Le poids du lest de platine, contenu dans l'ampoule, est déterminé par une pesée préalable. J'ai donné, avec quelques détails, la description de cette méthode qui, je crois, peut être utile dans certains cas, en dehors de ceux dans lesquels je l'ai employée.

L'étuve à vapeur mobile n'est guère applicable pour les déterminations à exécuter à des températures très élevées, dépassant, par exemple, 160°-175°. Dans les cas où j'ai eu à déterminer les chaleurs spécifiques de substances ayant un point d'ébullition dépassant 175°, j'ai eu recours à une méthode analogue à celle de Wüllner, dont s'est également servi Von Reiss; je l'ai modifiée de la manière suivante :

Le principal inconvénient que présentent les bains d'huile, quand on les amène à des températures très élevées, c'est que l'huile dégage des vapeurs ayant une odeur extrêmement désagréable. Pour éviter cet inconvénient, j'ai remplacé l'huile du bain par une solution très concentrée de chlorure de zinc, dont j'ai rempli mon bain construit en cuivre rouge et entouré de carton d'amiante. Le degré de concentration de cette solution était d'autant plus grand que la température à obtenir était plus élevée, et je suis arrivé à des solutions dont le point d'ébullition dépassait 200°. Dans ce grand bain extérieur plongeait un bain plus petit, également en cuivre rouge, rempli de la même solution de chlorure de zinc; au-dessus de ce petit bain, j'avais disposé une plaque transversale de laiton, portant deux éprouvettes de verre de dimensions identiques; l'une d'elles était fermée par un bouchon traversé par un thermomètre dont le réservoir plongeait dans un godet d'argent rempli d'huile, ayant les mêmes dimensions que l'ampoule contenant la substance. Les thermomètres employés dans ces expériences étaient du même

type que ceux qui ont servi pour l'étuve mobile; dans l'autre éprouvette je plaçais l'ampoule en argent contenant la substance étudiée. Dans ces conditions, on pouvait admettre que le thermomètre plongé dans l'huile du godet d'argent indiquerait une température identique à celle de l'ampoule contenant la substance. Cette ampoule pouvait être retirée de l'éprouvette et rapidement transportée à la main jusqu'au calorimètre, au moyen d'un fil de platine; cette éprouvette était bouchée, d'abord par un tampon de ouate placé au-dessus de l'ampoule et, par-dessus cette ouate, par un bouchon de liège.

Ces bains de chlorure de zinc, additionnés d'eau, n'émettent que peu de vapeur, même lorsqu'ils sont chauffés jusqu'à 200°, et peuvent rendre des services dans des cas analogues à ceux qui se sont présentés dans mes recherches. Il faut remarquer que, dans ces conditions, le chlorure de zinc attaque un peu le cuivre du bain; il attaquerait probablement également le fer et même l'émail; néanmoins il ne le corrode pas beaucoup, et j'ai pu, avec un même bain, exécuter une centaine d'expériences consécutives, sans qu'il fût hors de service.

J'ai exécuté les déterminations des chaleurs spécifiques des liquides, à l'aide de ce bain, en opérant de deux manières différentes :

1. J'ai commencé par chauffer lentement le grand bain de chlorure de zinc, au moyen d'un triple brûleur réglé, avec beaucoup de précision, à l'aide d'un régulateur à vis. Un thermomètre divisé en degrés était placé dans le grand bain et en indiquait la température approximative. Au moment où ce thermomètre marquait, par exemple, à peu près 180°, le thermomètre plongé dans le godet rempli d'huile du petit bain en indiquait à peine 166°-167°. J'amenais peu à peu la solution de chlorure de zinc à une ébullition assez vive, durant laquelle la température restait assez stable et différait suivant le degré de concentration de la solution. Dans ces conditions, le thermomètre du

bain intérieur ne montait que lentement, à peu près de $\frac{1}{100}$ de degré par demi-minute. Après avoir observé durant dix intervalles de temps (demi-minute) le thermomètre du calorimètre, ainsi que celui du bain, qui ne varie, comme je viens de l'indiquer, que fort peu, l'observateur transporte rapidement l'ampoule dans le calorimètre disposé à proximité de l'étuve, mais isolé au milieu d'une épaisse enceinte d'eau. La température de l'eau du calorimètre, après l'introduction de l'ampoule, monte d'abord rapidement, puis lentement, pour tomber d'abord irrégulièrement; on fait dix lectures du thermomètre quand la chute de la température est devenue régulière.

2. On peut aussi opérer d'une manière différente; ne pas amener le bain à l'ébullition, mais le chauffer d'abord vivement, puis en ralentissant l'échauffement et, quand la température du bain est arrivée à dépasser de 10° à peu près celle que doit avoir l'ampoule, diminuer encore plus la flamme du brûleur; on arrive, dans ces conditions, à une période pendant laquelle le bain extérieur déjà refroidissant transmet néanmoins encore de la chaleur à l'ampoule et en maintient la température à peu près constante; on profite de ce temps pour transporter rapidement l'ampoule dans le calorimètre.

J'ai observé que le premier procédé (par l'ébullition de solutions ayant différents degrés de concentration) donnait des résultats plus réguliers.

L'opération, d'après la seconde méthode surtout, est assez délicate; il faut éviter soigneusement une élévation trop rapide de la température du grand bain et trouver par tâtonnement le moment où la flamme du brûleur doit être diminuée; du reste, quelques soins que l'on prenne, et quelque habitude que l'on ait de cette méthode, l'ampoule perd toujours un peu de chaleur lors du transport depuis l'étuve jusqu'au calorimètre; j'attribue à cette cause certaines différences entre les nombres que j'ai obtenus en employant l'étuve mobile et ceux que donne,

pour les mêmes substances, mon prédécesseur Von Reiss (*Wied. Ann.*, t. XIII); je m'en suis assuré en reprenant, dans des cas pareils, les déterminations des chaleurs spécifiques, mais en me servant de la méthode qui vient d'être décrite; j'ai retrouvé ainsi des nombres très voisins de ceux donnés par Von Reiss. Il est vrai, d'un autre côté, que les cas dans lesquels nous sommes arrivés à des résultats très rapprochés, en opérant par des méthodes différentes, sont difficiles à expliquer. Il est probable que, dans ces cas, mon prédécesseur et moi avions à notre disposition des substances de différents degrés de pureté. Je donne plus loin l'analyse de celles dont je me suis servi.

Dans le cas où les substances étudiées avaient un point d'ébullition voisin de la température de 100°, j'ai pu contrôler les nombres obtenus, à l'aide de la méthode des mélanges, en employant le calorimètre à vapeur, qui donne des résultats très précis. Je me suis servi de cette méthode en l'appliquant sous la forme que lui avait primitivement donnée Jolly (*Proceedings of the royal Society of London,* vol. XII, p. 352).

a. **Chaleur spécifique des alcools, prise entre des températures voisines de leur point d'ébullition et la température ambiante à peu près 20°.**

I.

Alcool éthylique. — Cette détermination a été faite en introduisant, dans la chaudière de l'appareil mobile, de l'alcool anhydre, et en chauffant, par conséquent, l'ampoule à l'aide de la vapeur de cette substance.

L'ampoule de verre a été remplie en suivant les indications données dans la description du petit appareil représenté sur la *fig.* 2.

L'alcool avait été préalablement chauffé durant cent vingt heures consécutives sur la chaux vive, puis rapide-

ment transvasé dans le ballon muni d'un réfrigérant vertical, faisant partie du petit système; après quoi, il a été chauffé dans le ballon encore pendant six heures, sur de la baryte fondue avant de servir au remplissage de l'ampoule, ce qui, comme il vient d'être indiqué, a été fait sans qu'il y eût contact avec l'air ambiant.

J'ai trouvé pour la chaleur spécifique de cet alcool, déterminée entre les limites de température approximatives de 77° et 19°,5, les nombres suivants :

1...........	0,6452	Moyenne = 0,6433
2...........	0,6447	
3...........	0,6416	
4...........	0,6416	

L'expérience extrême en diffère de 0,30 pour 100.

J'ai répété ces déterminations en remplissant l'ampoule avec de l'alcool qui avait été distillé en dernier lieu sur du sodium métallique.

J'ai trouvé pour cette seconde série :

1...........	0,6401	Moyenne = 0,6428
2...........	0,6426	
3...........	0,6450	
4...........	0,6434	

L'expérience extrême en diffère de 0,42 pour 100.

Les résultats des deux séries d'expériences sont, comme on le voit, très rapprochées et la moyenne des deux nombres égale 0,6431.

D'après les expériences de Von Reiss, la chaleur spécifique de l'alcool éthylique, déterminée entre sa température d'ébullition et 20°, est beaucoup plus élevée, égale à 0,6587; ce qui, je crois, doit être attribué à ce que cet observateur n'a pas pris les mêmes précautions que moi pour opérer avec un alcool aussi anhydre que possible.

II.

Chaleur spécifique de l'alcool propylique normal. — Après un grand nombre de distillations fractionnées, faites avec beaucoup de soin, j'ai séparé cet alcool en deux portions dont l'une avait le point d'ébullition 97°, 2 (H_0=760) et la seconde, de beaucoup la plus importante, 96,1° (H_0= 760). Toutes les deux m'ont donné à l'analyse des nombres très voisins de la théorie, mais l'analyse de la seconde indiquait un léger excès de H, provenant probablement de la présence d'un hydrate de cet alcool très difficile à séparer.

J'ai déterminé la chaleur spécifique des deux échantillons. Dans la chaudière, j'ai versé la même substance moins pure.

Premier échantillon entre 90°,1 *et* 21°,5.

1...........	0,6703	Moyenne = 0,6711
2...........	0,6718	

Second échantillon entre les mêmes limites de température.

1...........	0,6781	Moyenne = 0,6787
2...........	0,6778	
3...........	0,6781	
4...........	0,6801	

L'expérience extrême en diffère de 0,2 pour 100.

Von Reiss a trouvé la chaleur spécifique de l'alcool propylique normal, entre les mêmes limites de température, égale à 0,6748, nombre très voisin de celui que j'ai obtenu pour le second échantillon.

III.

Chaleur spécifique de l'alcool isopropylique prise entre les limites de température de 80° *à* 21° *à peu près.* Dans la chaudière même substance moins pure.

J'ai trouvé :

1...........	0,7081	Moyenne = 0,7064
2...........	0,7054	
3...........	0,7063	
4...........	0,7057	

L'expérience extrême en diffère de 0,24 pour 100.

La chaleur spécifique de cet alcool n'avait pas encore été déterminée.

IV.

Chaleur spécifique de l'alcool butyrique normal, prise entre les limites de température de 114°,5 *à* 20°,5. — Dans la chaudière un mélange de toluène et de xylène.

J'ai obtenu pour cette chaleur spécifique :

1...........	0,6887	Moyenne = 0,6888
2...........	0,6889	

Von Reiss a trouvé la chaleur spécifique de cet alcool, entre les mêmes limites de température, égale à 0,6873, nombre qui se confond presque avec celui que je donne. Cette grande concordance m'a permis de me contenter de deux déterminations.

V.

Chaleur spécifique de l'alcool isobutyrique, prise entre les limites de température 108°-109° *et* 21° *à peu près.* — Dans la chaudière du toluène pur.

J'ai trouvé :

1...........	0,7177	Moyenne = 0,7159
2...........	0,7141	
3...........	0,7142	
4...........	0,7147	

L'expérience extrême en diffère de 0,25 pour 100.

La chaleur spécifique de cet alcool n'a également pas encore été déterminée.

VI.

Chaleur spécifique de l'alcool amylique de fermentation déterminée entre les limites de température 129°,9 *et* 21° *à peu près.* — Dans la chaudière mélange de 80 pour 100 de xylène et de 20 pour 100 de toluène.

J'ai trouvé :

1...........	0,6953	Moyenne = 0,6955
2...........	0,6954	
3...........	0,6958	

Von Reiss a trouvé la chaleur spécifique de l'alcool amylique de fermentation, entre les mêmes limites de température, égale à 0,6877.

La différence entre les deux nombres se laisse, à la rigueur, attribuer à ce que l'alcool amylique de fermentation, étant un mélange, peut ne pas avoir toujours une composition identique. Regnault donne, pour la chaleur spécifique de l'alcool amylique de fermentation, un nombre plus voisin de celui que j'ai obtenu; d'après ses expériences, cette chaleur spécifique, prise entre les limites de température 117° et 10°, est égale à 0,6935, ce qui, pour les limites de température entre lesquelles mes expériences ont été faites, devrait donner un nombre légèrement supérieur au mien.

VII.

Chaleur spécifique de l'hydrate d'amylène, prise entre les limites de température de 98°,5 *et* 20°. — Il a été versé, dans la chaudière, de l'eau.

J'ai trouvé :

1...........	0,7516	Moyenne = 0,7534
2...........	0,7516	
3...........	0,7571	

L'expérience extrême en diffère de 0,49 pour 100.

Comme contrôle de ce nombre, j'ai déterminé la chaleur spécifique de cette même substance à l'aide du calorimètre à vapeur. J'ai trouvé, à l'aide de cette méthode, la chaleur spécifique de l'hydrate d'amylène, entre les limites de température d'à peu près 100° et 20°, égale à 0,7482, nombre différant de ceux que j'ai obtenus par la méthode des mélanges de 0,69 pour 100.

Je crois pouvoir adopter, pour la valeur de la chaleur spécifique de l'hydrate d'amylène, la moyenne de ces deux nombres, trouvés à l'aide de ces méthodes différentes, égale à 0,7508.

VIII.

Chaleur spécifique de l'alcool amylique actif. — Le pouvoir rotatoire spécifique de cet alcool était

$$[\alpha]_D = 4^\circ.$$

Les expériences ont été exécutées entre les limites de températures 125°-128° et 21°,4 et 21°,7.

Dans la chaudière mélange d'à peu près 30 pour 100 de toluène et 70 pour 100 de xylène.

J'ai trouvé :

1...........	0,7111	Moyenne = 0,7115
2...........	0,7117	
3...........	0,7144	
4...........	0,7087	

L'expérience extrême en diffère de 0,41 pour 100.

IX.

Chaleur spécifique de l'alcool allylique, prise entre les limites de température de 95°,5 *à* 20°,5. — Dans la chaudière, de l'alcool propylique normal impur. J'ai fait avec cette substance, à deux époques différentes, deux séries d'expériences :

Première série.

1...........	0,6674	Moyenne = 0,6653
2...........	0,6652	
3...........	0,6665	
4...........	0,6621	

L'expérience extrême en diffère de 0,48 pour 100.

Seconde série.

1...........	0,6682	Moyenne = 0,6656
2...........	0,6640	
3...........	0,6647	
4...........	0,6653	

L'expérience extrême en diffère de 0,39 pour 100.

La moyenne est presque identique à celle de la première série.

Von Reiss a trouvé, pour la chaleur spécifique de cet alcool, 0,6567, nombre différant de celui que j'ai obtenu de 1,32 pour 100.

J'ai cru devoir attribuer la cause de cette divergence à la différence des méthodes d'expérimentation employées par ce savant et par moi.

Pour m'en assurer, j'ai déterminé la chaleur spécifique du même échantillon d'alcool allylique, entre les limites de température indiquées plus haut, à l'aide du bain de chlorure de zinc déjà décrit, c'est-à-dire d'une méthode analogue à celle dont s'est servi Von Reiss.

J'ai trouvé les nombres suivants :

1...........	0,6535	Moyenne = 0,6540
2...........	0,6545	

nombre fort voisin de celui donné par Von Reiss.

La conclusion que je crois tirer de ces expériences comparatives est que la différence entre les nombres obtenus par moi, en employant l'étuve mobile, et par Von Reiss à l'aide du bain d'huile, doit provenir très probablement d'une certaine perte de chaleur que subit l'ampoule lors du trans-

port à la main depuis le bain jusqu'au calorimètre. J'ai, par conséquent, cru pouvoir adopter pour la chaleur spécifique de l'alcool allylique, prise entre sa température d'ébullition et celle d'à peu près 20°, le nombre que j'ai donné plus haut, et qui représente la moyenne de deux séries d'expériences dont les résultats sont fort rapprochés.

X.

Chaleur spécifique du glycol. — Il était intéressant de compléter cette étude des chaleurs spécifiques des alcools monoatomiques par celle d'un alcool diatomique de la série grasse, et j'ai choisi, dans ce but, le glycol éthylénique $C^2H^4(OH)^2$. La substance a été enfermée dans une ampoule d'argent fermée par un bouchon d'étain, soudé à l'ampoule.

J'ai déterminé la chaleur spécifique de l'argent composant cette ampoule, entre des températures de 138° et la température ambiante et j'ai répété cette détermination pour les températures entre 189° et à peu près 22°, auxquelles j'ai dû opérer, en étudiant le glycol et quelques autres substances, à températures d'ébullition élevées, dont j'ai également déterminé les chaleurs spécifiques. J'ai dû me servir pour ces expériences du bain de chlorure de zinc additionné d'eau. Pour diminuer la perte de chaleur du lingot d'argent servant à ces expériences, durant son transport depuis l'étuve jusqu'au calorimètre, je l'ai chauffé et transporté dans une enveloppe de laiton terminée par un canal, très fin, qui laissait passer le fil de platine soutenant le lingot; je ne lâchais ce fil que quand l'enveloppe se trouvait au-dessus du calorimètre. Pour les métaux qui sont bons conducteurs de chaleur, ce procédé diminue d'une manière appréciable la quantité de chaleur perdue pendant le transport fait à la main.

J'ai trouvé, pour la chaleur spécifique de ce lingot d'argent, composé d'à peu près 90 pour 100 d'argent et

10 pour 100 d'alliage, entre 190° et 22° à peu près, les nombres suivants :

1...........	0,0596	Moyenne = 0,0596
2...........	0,0596	

C'est ce nombre qui m'a servi dans le calcul de la valeur en eau des ampoules en argent que j'ai employées dans les recherches dont je donne les résultats.

Chaleur spécifique du glycol. — La substance qui a servi à ces recherches a été purifiée par de nombreuses distillations fractionnées; sa température d'ébullition a varié à peine de 0°,3, et l'analyse a prouvé sa grande pureté. J'en donne plus loin les résultats.

La chaleur spécifique de ce glycol a été déterminée entre les températures d'à peu près 188° et 22°.

Première série d'expériences.

J'ai fait, avec cet échantillon, quatre expériences qui m'ont donné les nombres suivants :

1...........	0,6540	Moyenne = 0,6567
2...........	0,6560	
3...........	0,6551	
4...........	0,6618	

L'expérience extrême en diffère de 0,78.

J'ai répété ces recherches en employant une nouvelle ampoule d'argent et un nouvel échantillon de la même substance.

J'ai obtenu :

1...........	0,6633	Moyenne = 0,6618
2...........	0,6593	
3...........	0,6628	

L'expérience extrême en diffère de 0,38 pour 100.

Les expériences de ces deux séries ont été exécutées en transportant l'ampoule depuis l'étuve jusqu'au calorimètre sans le placer dans un tube préservateur. Comme

les moyennes de ces deux séries diffèrent d'à peu près 0,80 pour 100, j'ai répété ces expériences en prenant un troisième échantillon de glycol renfermé dans une ampoule de cuivre rouge, dans laquelle elle a été soudée à l'aide d'un petit bouchon de métal.

Pour pouvoir calculer les résultats de ces expériences, je devais, au préalable, connaître la chaleur spécifique du cuivre rouge, pour l'intervalle de température entre lequel se faisaient ces expériences. J'avais bien pour me guider les nombres donnés par Bede, qui avait déterminé la chaleur spécifique du cuivre rouge pur entre 172° et 17°, et l'avait trouvée = 0,09483, mais j'ai tenu à contrôler ce nombre par des expériences personnelles, car le cuivre qui servait à la fabrication de mes ampoules n'était pas absolument pur.

Les expériences ont été faites en transportant le petit lingot de cuivre, placé dans un tube de laiton, comme il a été indiqué dans la description des expériences faites avec le lingot d'argent.

Les expériences ont été exécutées entre à peu près 195° et 23°.

J'ai obtenu :

1...........	0,0944	Moyenne = 0,0945
2...........	0,0946	
3...........	0,0945	

nombre très voisin de celui donné par Bede.

Connaissant ainsi la chaleur spécifique du cuivre dont les ampoules étaient composées, j'ai fait deux déterminations de la chaleur spécifique du glycol qui m'ont donné :

1...........	0,6638	Moyenne = 0,6622
2...........	0,6606	

se confondant presque avec celle de la seconde série. L'ampoule, dans ces dernières expériences, était placée dans le cylindre préservateur.

On voit, par cette comparaison, que, dans les expériences faites avec des ampoules remplies de liquide, l'emploi d'un tube de laiton préservateur, lors du transport depuis l'étuve jusqu'au calorimètre, donne à peu près les mêmes résultats que le transport à la main, sans ce tube ; dans l'un et dans l'autre cas, il y a perte d'une certaine quantité de chaleur, perte que je ne vois pas le moyen d'éviter. Du reste, ces déterminations de chaleur spécifique ayant pour but le calcul des chaleurs latentes de vaporisation, une erreur, même de 1 pour 100, n'influe sur les valeurs de ces dernières qu'à peu près de 0,5 pour 100.

Je ne me suis servi du bain de chlorure de zinc que pour l'étude des substances ayant des températures d'ébullition très élevées, pour lesquelles la détermination de la chaleur latente de vaporisation ne pouvait comporter la même précision que pour les substances ayant un point d'ébullition moins élevé (inférieur à 150°). Le transport à la main de l'ampoule est une opération extrêmement délicate et les valeurs obtenues varient toujours d'après l'habileté de l'expérimentateur, c'est-à-dire de la vitesse avec laquelle le transport se fait ; c'est ainsi que les nombres de la première série sont inférieurs à ceux de la seconde et de la troisième dont les moyennes se confondent presque.

J'adopte, pour la chaleur spécifique du glycol, entre les températures de 188° et 22° à peu près, le nombre 0,6621, correspondant à la moyenne des deux dernières séries.

XI.

Un autre alcool, également intéressant à étudier au point de vue qui m'a guidé dans ces recherches, est l'*alcool benzylique* appartenant à la série aromatique.

Le point d'ébullition de cette substance est voisin de 205° : les déterminations des chaleurs spécifiques entre des températures voisines de 200° et la température ambiante présentent de très grandes difficultés. J'ai dû, dans ces con-

ditions, également me servir du bain de chlorure de zinc, additionné de moins d'eau que dans l'étude du glycol. Il m'a été très difficile d'obtenir une soudure de l'ampoule (argent) qui tienne d'une manière absolue; il s'échappait généralement une certaine quantité de substance par des pores absolument invisibles, même à la loupe, durant l'échauffement très prolongé auquel l'ampoule a été exposée.

Dans une première série, l'ampoule a perdu régulièrement, durant chaque expérience, $0^{gr},0067$ pour $6^{gr},6728$ de substance qu'elle contenait primitivement; j'ai tenu compte de cette perte dans le calcul des expériences.

J'ai obtenu ainsi, pour cette première série :

1...........	0,5415	Moyenne = 0,5382
2...........	0,5385	
3...........	0,5375	
4...........	0,5354	

L'expérience extrême en diffère de 0,61 pour 100.

J'ai légèrement touché à la soudure de la fermeture de cette ampoule, après quoi elle m'a servi à une nouvelle série d'expériences durant laquelle il n'y a plus eu de perte de substance.

J'ai obtenu, dans cette seconde série, les nombres suivants :

1...........	0,5433	Moyenne = 0,5421
2...........	0,5425	
3...........	0,5406	

L'expérience extrême en diffère de 0,28 pour 100.

Les moyennes des deux séries diffèrent entre elles de 0,72 pour 100.

Je crois pouvoir admettre pour la chaleur spécifique de l'alcool benzylique, entre les limites de températures d'à peu près 200° et 22°, le nombre 0,5402 représentant la moyenne des moyennes des deux séries.

b. Chaleur spécifique des acétones.

I.

Chaleur spécifique de l'acétone méthyléthylique prise entre les limites de température 77°,5 à 20° et peu près. (Dans la chaudière, de l'alcool éthylique.)

J'ai trouvé :

1...........	0,5497	Moyenne = 0,5493
2...........	0,5494	
3...........	0,5474	
4...........	0,5507	

L'expérience extrême en diffère de 0,35 pour 100.

Von Reiss seul s'est occupé de la détermination des chaleurs spécifiques des acétones, mais il n'a étudié que l'acétone ordinaire et l'acétone méthylhexylique. Si, en partant des nombres trouvés pour ces deux substances, on calcule la chaleur spécifique de l'acétone méthyléthylique, en tenant compte de la variation dans la chaleur spécifique correspondant à chaque CH^2 des formules, on trouverait, pour la chaleur spécifique de cette substance prise entre une température voisine de son point d'ébullition et 20°, le nombre 0,5605, considérablement supérieur à celui que j'ai obtenu par expérience directe. Comme la substance qui a servi à mes recherches était très pure et que les expériences ont donné des résultats concordants, je ne vois pas de raison suffisante pour ne pas admettre le nombre indiqué plus haut, donnant le résultat de mes expériences.

II.

Chaleur spécifique de l'acétone diéthylique, prise entre 98°,5 et 20° à peu près. (Dans la chaudière, de l'eau.)

J'ai trouvé :

1...........	0,5567	Moyenne = 0,5572
2...........	0,5571	
3...........	0,5578	

Le nombre calculé, d'après les deux expériences faites par Von Reiss avec l'acétone ordinaire et l'acétone méthylhexylique, serait pour cet acétone = 0,5586 ; il est, dans ce cas, à peu près identique à celui que j'ai trouvé par expérience directe.

III.

Chaleur spécifique de l'acétone méthylisopropylique, prise entre les limites de température de 91°,5 et 20°,2 à peu près. (Dans la chaudière, mélange d'alcools éthylique et própylique.)

J'ai trouvé :

1...........	0,5240	Moyenne = 0,5251
2...........	0,5265	
3...........	0,5247	

L'expérience extrême en diffère de 0,27 pour 100.

Nombre différant considérablement de celui que j'ai obtenu pour l'acétone isomère (l'acétone diéthylique) quoique les limites de température, entre lesquelles les déterminations ont été faites pour les deux substances, soient très voisines entre elles.

IV.

Chaleur spécifique de l'acétone méthylbutyrique, prise entre les limites de température 126°-127° et 21°,1 à peu près (Dans la chaudière, mélange de 80 pour 100 de xylène et 20 pour 100 de toluène.)

J'ai trouvé :

1...........	0,5531	Moyenne = 0,5528
2...........	0,5524	

En faisant le calcul d'après les deux expériences de Von Reiss, nous trouvons la chaleur spécifique de cet acétone entre les mêmes limites de température = 0,5566, nombre différant de celui que m'a donné l'expérience directe de 0,69 pour 100, ce qui peut être regardé comme assez satisfaisant, étant donné que les modes d'expérimentation employés dans les deux cas ne soient pas les mêmes et que l'un des deux nombres a été obtenu par le calcul.

V.

Chaleur spécifique de l'acétone dipropylique, prise entre les limites de température 140° et 20°,5 à peu près. (Dans la chaudière, mélange de xylène et de décane.) La substance était renfermée dans une ampoule d'argent soudée à l'étain; le poids de l'ampoule n'a pas changé durant les expériences.

J'ai trouvé :

1...........	0,5513	Moyenne = 0,5520
2...........	0,5504	
3...........	0,5529	
4...........	0,5532	

L'expérience extrême en diffère de 0,29 pour 100.

Le calcul, basé sur les deux expériences de Von Reiss, donnerait pour la chaleur spécifique de cet acétone 0,5548, nombre ne différant de celui qui résulte de mes expériences que de 0,51 pour 100.

VI.

Chaleur spécifique de l'acétone méthylhexylique prise entre les limites de température 167°-169° et 21°-21°,5 à peu près. Cette détermination a été faite en employant le bain de chlorure de zinc, c'est-à-dire en opérant dans des conditions très voisines de celles dans lesquelles Von Reiss a fait ses expériences.

J'ai trouvé :

1...........	0,5506	Moyenne = 0,5523
2...........	0,5507	
3...........	0,5556	

L'expérience extrême en diffère de 0,60 pour 100.

Von Reiss a trouvé la chaleur spécifique de cet acétone entre des limites de température très voisines = 0,5530, c'est-à-dire un nombre presque identique à celui que j'ai obtenu.

VII.

Chaleur spécifique de l'oxyde de mésityle, déterminée à l'aide de mon étuve mobile, entre les limites de température de 121° et 21° à peu près. (Dans la chaudière, mélange de toluène et de xylène.)

J'ai trouvé :

1...........	0,5197	Moyenne = 0,5213
2...........	0,5238	
3...........	0,5227	
4...........	0,5188	

L'expérience extrême en diffère de 0,38 pour 100.

Von Reiss a trouvé un nombre beaucoup plus faible 0,5130, différant de celui que j'ai donné de 1,59 pour 100.

Une aussi grande différence ne pouvait, dans ce cas également, être expliquée que parceque mon prédécesseur s'est servi d'une autre méthode d'expérimentation que moi. Pour m'en assurer, j'ai répété la détermination de la chaleur spécifique du même échantillon d'oxyde de mésityle, entre les mêmes limites de température en employant le bain de chlorure de zinc.

J'ai trouvé ainsi :

1...........	0,5138	Moyenne = 0,5126
2...........	0,5115	
3...........	0,5126	

Nombre presque identique à celui donné par Von Reiss. Comme on le voit, dans ce cas également, la différence entre les nombres trouvés par ce savant et par moi doit être attribuée à la différence des méthodes dont nous nous sommes servi.

C'est ainsi que, dans le courant des recherches actuelles, j'ai obtenu pour l'alcool allylique et l'oxyde de mésityle, en me servant de mon étuve automobile, des nombres supérieurs à ceux donnés par Von Reiss et, dans ces deux cas, en employant une méthode analogue à la sienne, j'ai retrouvé des nombres presque identiques à ceux auxquels il est arrivé.

Je cite plus loin, lors de l'étude des chaleurs latentes de vaporisation de ces divers liquides, les résultats des analyses des substances dont je me suis servi et qui en démontrent la grande pureté.

VIII.

J'ai complété l'étude de ces diverses acétones par celle de l'*aldéhyde benzoïque*.

La purification et la conservation de cette substance présentent de très grandes difficultés, vu la facilité extrême avec laquelle elle s'oxyde au contact de l'air. Pour éviter cet inconvénient, elle a été distillée dans une atmosphère d'acide carbonique, recueillie dans un flacon rempli du même gaz et conservé dans un exsiccateur hermétiquement bouché, également rempli d'acide carbonique; c'est dans ce vase également que l'ampoule d'argent, servant à mes expériences, a été remplie de substance. Grâce à ces précautions on pouvait espérer que la substance, dont la pureté avait été constatée par l'analyse, ne s'était pas transformée durant les manipulations auxquelles elle a été soumise. On peut du moins être à peu près certain qu'il en a été ainsi lors des déterminations des chaleurs spécifiques.

Je me suis également servi, pour l'étude de l'aldéhyde benzoïque, du bain de chlorure de zinc additionné d'eau. Les expériences ont été exécutées entre des températures voisines de 172° et 22°.

J'ai trouvé :

1...........	0,4295	Moyenne = 0,4281
2...........	0,4295	
3...........	0,4284	
4...........	0,4250	

L'expérience extrême en diffère de 0,72 pour 100.

Je me suis contenté de cette seule série d'expériences, car les déterminations des chaleurs latentes de vaporisation de cette substance n'ont pu être regardées comme absolument exactes pour des raisons qui sont indiquées plus loin.

c. Chaleur spécifique des éthers neutres de quelques acides bibasiques.

I.

Chaleur spécifique de l'éther diéthyl-oxalique, prise entre les limites de température 184°-186° et 23°,8 à peu près. — Vu la température d'ébullition très élevée de cette substance, j'ai dû avoir recours à l'emploi du bain de chlorure de zinc.

J'ai trouvé ainsi :

1...........	0,4727	Moyenne = 0,4752
2...........	0,4762	
3...........	0,4768	

L'expérience extrême en diffère de 0,53 pour 100.

II.

Chaleur spécifique de l'éther diéthyl-carbonique, prise entre les limites de température 123°,0 et 20°,2

à peu près. — Je me suis servi de l'étuve mobile. (Dans la chaudière mélange de xylène et de toluène); j'ai trouvé :

1..........	0,4724	Moyenne = 0,4745
2..........	0,4745	
3..........	0,4749	
4..........	0,4762	

L'expérience extrême en diffère de 0,44 pour 100.

Von Reiss a obtenu pour les mêmes limites de température un nombre très voisin du mien 0,4755.

III.

Chaleur spécifique de l'éther diméthyl-carbonique, prise entre les limites de température de 88° et 19°,8 à peu près. Détermination faite à l'aide de l'étuve mobile. (Dans la chaudière mélange d'alcools éthylique et propylique.)

J'ai trouvé :

1..........	0,4544	Moyenne = 0,4521
2..........	0,4520	
3..........	0,4498	

L'expérience extrême en diffère de 0,51 pour 100.

IV.

Chaleur spécifique de l'acétal. — Prise entre les limites de température de 99° et 19°,1 à peu près, et déterminée à l'aide de mon étuve mobile. (On a versé de l'eau dans la chaudière.)

J'ai trouvé :

1..........	0,5213	Moyenne = 0,5198
2..........	0,5157	
3..........	0,5223	

L'expérience extrême en diffère de 0,79 pour 100.

Von Reiss a trouvé la chaleur spécifique de cette substance = 0, 5147, nombre différant de celui auquel je suis arrivé de 0,98 pour 100.

Comme contrôle du nombre que j'ai obtenu pour la chaleur spécifique de l'acétal j'ai eu recours au calorimètre à vapeur, et j'en ai déterminé par cette méthode la chaleur spécifique entre les mêmes limites de température; je l'ai trouvée = 0,5208, nombre presque identique à celui que j'ai obtenu par la méthode des mélanges.

d. Chaleur spécifique de quelques hydrocarbures.

I.

Chaleur spécifique de l'octane, prise entre les limites de température de 123° et 20°,5, à peu près, déterminée à l'aide de l'étuve mobile. (Dans la chaudière, un mélange de 75 pour 100 de xylène et de 25 pour 100 de toluène.)

J'ai trouvé :

1...........	0,5787	
2...........	0,5779	Moyenne = 0,5782
3...........	0,5779	

L'expérience extrême en diffère de 0,09 pour 100.

II.

Chaleur spécifique du décane, prise entre les limites de température 153° — 155° et 21°,5 à peu près, déterminée à l'aide de mon étuve mobile. (Dans la chaudière du décane impur.)

J'ai trouvé :

1...........	0,5916	
2...........	0,5911	Moyenne = 0,5899
3...........	0,5873	
4...........	0,5894	

L'expérience extrême en diffère de 0,44 pour 100.

III.

Chaleur spécifique de la benzine, prise entre les limites de température de 77°,2 et 19°,3 à peu près. — J'ai fait venir de la fabrique de Kahlbaum, à Berlin, une benzine très pure, privée de thyophène et j'ai achevé de la purifier par un grand nombre de congélations jusqu'à ce que son point d'ébullition fût devenu absolument stable.

J'ai introduit cette benzine dans l'ampoule en suivant les indications données dans la description du petit appareil *fig.* 2, et en distillant préalablement une dernière fois la benzine sur du P^2O^5.

Les expériences ont été faites à l'aide de mon étuve mobile en versant dans la chaudière un mélange de benzine et d'alcool éthylique.

J'ai trouvé ainsi :

1...........	0,4371	Moyenne = 0,4349
2...........	0,4347	
3...........	0,4321	
4...........	0,4356	

L'expérience extrême en diffère de 0,64 pour 100.

Von Reiss a trouvé pour la chaleur spécifique de la benzine, entre les mêmes limites de température, une valeur fort rapprochée 0,4331.

Les nombres donnés dans cette première Partie de mon Travail, pour les chaleurs spécifiques des diverses substances dont j'ai déterminé les chaleurs latentes de vaporisation ont servi pour le calcul de ces dernières.

Dans une première Note, publiée dans les *Comptes rendus* (t. CXIX, p. 601), j'avais introduit dans le calcul des chaleurs latentes de vaporisation des alcools de la série grasse, les nombres donnés par Von Reiss pour les chaleurs spécifiques de ces substances.

Dans les résultats définitifs que je publie actuellement je les ai remplacés par ceux que j'ai trouvés dans les expé-

riences dont je viens de donner les résultats; cette introduction de nouveaux nombres amène une légère modification dans les valeurs des chaleurs latentes de vaporisation données primitivement.

B. — VARIATIONS DES TEMPÉRATURES D'ÉBULLITION DES SUBSTANCES ÉTUDIÉES CORRESPONDANT AUX VARIATIONS DE LA PRESSION.

Pour pouvoir calculer les chaleurs latentes de vaporisation, il m'était indispensable de connaître les variations de leur température d'ébullition correspondant aux variations des pressions sous lesquelles l'ébullition se produisait.

En effet, mes expériences ayant été exécutées sous diverses pressions barométriques variant entre 725^{mm} et 770^{mm}, c'est-à-dire de 45^{mm}, j'ai pu admettre que, dans ces limites assez restreintes de pression, les chaleurs latentes de vaporisation ne variaient pas d'une manière appréciable, mais il n'en était pas de même des températures d'ébullition des liquides, qui varient souvent dans ces conditions de plus de 1°. Pour calculer les chaleurs latentes de vaporisation, en partant des nombres trouvés par la méthode décrite dans mon premier Mémoire, je devais déduire, des nombres bruts que me donnaient les expériences calorimétriques, les chaleurs dégagées par les liquides condensés dans le réfrigérant de l'appareil, en se refroidissant depuis la température de leur condensation (d'ébullition) jusqu'à l'état d'équilibre avec l'eau du calorimètre, c'est-à-dire jusqu'à la température ambiante. Je devais pour effectuer le calcul, connaître, comme il a déjà été indiqué, la chaleur spécifique de la substance étudiée entre les températures auxquelles l'ébullition se produisait et la température ambiante.

Les expériences qui viennent d'être décrites donnent les valeurs de ces chaleurs spécifiques.

Je devais connaître également les températures aux-

quelles l'ébullition se produisait sous les diverses pressions barométriques qui existaient au moment des expériences, pressions qui avaient été déterminées dans le courant de chacune d'elles.

La détermination de ces variations de la température d'ébullition des liquides étudiés a été faite au moyen de la méthode suivante :

Je me suis servi dans cette étude d'un appareil très analogue à celui qui a été employé par Schmidt dans ses recherches sur les variations des températures d'ébullition avec la pression pour les liquides homologues (*Zeitschrift für physikalische Chemie,* Band. VII, p. 441). Cet appareil se compose d'un ballon d'une capacité d'à peu près 150^{cc}, auquel est soudé un réfrigérant dont le bout supérieur communique avec un grand flacon d'une capacité de 15^{lit}, servant de réservoir de pression. Un thermomètre court (décrit dans l'étude des chaleurs spécifiques) servait à déterminer la température des vapeurs des liquides contenus dans le ballon et mis en ébullition à une pression indiquée par l'échelle d'un manomètre communiquant avec le grand flacon. Le thermomètre était complètement plongé dans la vapeur, au milieu de laquelle il était suspendu; son réservoir était garanti en outre par une double couche de vapeur. Les vapeurs condensées dans le réfrigérant étaient ramenées jusqu'au fond du ballon. Ces petits appareils établis par l'habile souffleur de verre Müller (Geissler) de Bonn, en Allemagne, servent pour étalonner des thermomètres dans des vapeurs dont la température d'ébullition est connue pour diverses pressions.

J'ai déterminé les températures d'ébullition des substances étudiées sous diverses pressions que je faisais varier d'à peu près 60^{mm} à 70^{mm} en me servant d'une pompe à main. Les lectures de l'échelle du manomètre ont été exécutées à l'aide d'un cathétomètre avec une grande précision.

J'ai tenu compte des températures des colonnes de mercure du manomètre qui étaient mesurées.

J'ai adopté dans ce travail un mode d'indication des températures d'ébullition sous diverses pressions que, vu sa simplicité, je regarde comme très commode.

Pour indiquer la température d'ébullition d'un liquide sous la pression H_0, je me sers de l'expression T_{H_0}.

Ainsi T_{760_0} indique la température d'ébullition à la pression de 760^{mm} à $0°$. Je crois que cette manière d'exprimer la valeur des températures d'ébullition sous diverses pressions présente, vu sa simplicité, quelques avantages.

J'ai trouvé, à l'aide d'expériences exécutées par cette méthode, les valeurs suivantes pour les variations des températures d'ébullition correspondant à une variation de pression de 1^{mm}.

a. **Alcools.**

I.

Alcool éthylique. — J'ai adopté pour cette substance le nombre donné par Krafts (*Ber. d. D. ch. Gesel.*, t. XX, p. 709; 1887).

La variation du point d'ébullition pour une variation de 50^{mm} de pression est $1°,81$; pour 1^{mm}, elle est égale à

$$0°,036 - T_{760} = 78°,2.$$

II.

L'*alcool propylique normal* a été étudié sur deux échantillons.

Pour le premier, j'ai trouvé, pour un changement de 1^{mm} de pression, une variation de la température d'ébullition de $0°,038$; $T_{760_0} = 97°,20$. Pour le second, $0°,036$ et $T_{760_0} = 96°,07$.

Zaitzeff a trouvé pour la même pression $T_{760} = 96°,00$; Bruhl, $97°$; Brown, $97°,3$; Linneman, $97°,41$; enfin Ramsay et Yung, $97°,4$.

III.

Alcool isopropylique. — J'ai trouvé pour un changement de pression de 1^{mm} une variation de la température d'ébullition de $0°,035$; $T_{760} = 82°,04$; Linneman donne $T_{760} = 82°,25$.

IV.

Alcool butyrique normal. — La variation de la température d'ébullition pour un changement de 1^{mm} dans la pression a été de $0°,0386$; $T_{760} = 117°,02$; Linneman donne $116°,96$.

V.

Alcool isobutyrique. — J'ai trouvé pour une variation de 1^{mm} de pression, un changement dans la température d'ébullition de $0°,036$; $T_{760} = 107°,53$.

Perkin donne 107°,6-108°,3; Linneman 108°,39.

VI.

Alcool amylique de fermentation. — La variation de la température d'ébullition pour un changement de 1^{mm} dans la pression est $0°,0399$; $T_{760} = 130°,11$.

VII.

Hydrate d'amylène. — La variation de la température d'ébullition pour un changement de 1^{mm} de pression est $0°,039$; $T_{760} = 101°,81$. Perkin a trouvé

$$T_{760} = 101°,5\text{-}102°,2$$

VIII.

Alcool allylique. — La variation de la température d'ébullition pour un changement de 1^{mm} dans la pression est $0°,037$; $T_{760} = 96°,69$. Thorpe a trouvé

$$T_{760} = 96°,6;$$

Brühl, 96°,5.

Je crois pouvoir admettre pour l'alcool amylique actif

la même variation du point d'ébullition avec la pression que pour l'alcool amylique de fermentation, les points d'ébullition des deux alcools étant très voisins les uns des autres.

IX.

Glycol éthylénique. — La variation de la température d'ébullition pour une variation de 1^{mm} dans la pression est $0°,048$; $T_{760} = 197°,37$.

Wurtz a trouvé pour la température d'ébullition de ce glycol $197°,0$-$197°,5$, moyenne $197°,25$ (H_0 étant égal à $764^{mm},5$); ce qui, en admettant la variation $0°,048$ que j'ai trouvée, donnerait pour $T_{760} = 197°,03$, nombre très voisin de celui auquel je suis arrivé.

X.

Alcool benzylique. — J'ai trouvé une variation dans la température d'ébullition de $0°,056$ pour une variation de 1^{mm} dans la pression, ce qui m'a donné pour

$$T_{760} = 205°,35;$$

Brühl indique pour la même substance des nombres dont la moyenne est $205°$ pour $H = 743^{mm}$, ce qui, en admettant le nombre donné par moi pour la valeur de la variation de la température d'ébullition pour une variation de pression de 1^{mm} ($0°,056$), donne

$$T_{760} = 205°,95,$$

nombre supérieur au mien de $0°,6$, ce qui est encore assez satisfaisant vu la température d'ébullition très élevée de cette substance.

b. **Acétones.**

I.

Méthyléthylique. — Variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de changement dans la pression, $0°,056$; $T_{760} = 78°,60$.

Freund a trouvé $T_{760} = 77°,5$-$78°,0$.

II.

Méthylisopropylique. — Variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de changement dans la pression, 0°,046; T_{760} = 92°,40.

Franckland et Duppa ont trouvé T_{760} = 93°,5.

III.

Diéthylique. — Variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de changement dans la pression, 0°,046;

$$T_{760} = 101°,08.$$

Freund trouve T_{760} = 100°, 101°; Chappman et Smith, 101°,0.

IV.

Méthylbutyrique. — Variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de changement dans la pression, 0°,049; T_{760} = 127°,37.

Wanklin et Erlenmayer donnent T_{760} = 127°,00.

V.

Dipropylique. — Variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de changement dans la pression, 0°,048; T_{760} = 143°,52.

Smith trouve T_{760} = 144°,0; Chancel, 144°,0.

VI.

Méthylhexylique. — Variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de changement dans la pression, 0°,052; T_{760} = 172°,92.

Städeler trouve T_{760} = 170°-171°,5; Brühl, 172°,6-173°1, pour H_0 = 753^{mm}.

VII.

Oxyde de mésityle. — Variation de la température d'ébullition pour 1^{mm} de changement dans la pression, $0^{\circ},048$: $T_{760} = 128^{\circ},39$.

Bayer donne pour $T_{760} = 130^{\circ},0$, nombre assez différent de celui que j'ai obtenu.

VIII.

Aldéhyde benzoïque. — La variation de la température d'ébullition pour une variation de 1^{mm} de pression est $0^{\circ},055$, ce qui m'a donné pour $T_{760} = 178^{\circ},9$.

Kopp a trouvé pour la température d'ébullition de cet aldéhyde $179^{\circ},1$ pour $H_0 = 757^{mm},3$, ce qui, en admettant la variation de la température d'ébullition trouvée par moi, donnerait $T_{760} = 179^{\circ},25$, nombre assez voisin du mien, ce qui doit être regardé comme satisfaisant vu l'extrême facilité avec laquelle l'aldéhyde benzoïque s'altère au moindre contact avec l'air. J'ai du reste opéré dans une atmosphère d'acide carbonique.

c. **Hydrocarbures.**

I.

Benzine. — Je crois pouvoir adopter, pour cette substance, le nombre donné par Regnault. Il a trouvé, pour 1^{mm} de variation de pression, un changement dans le point d'ébullition de $0^{\circ},043$; $T_{760} = 80^{\circ},20$.

II.

Octane. — Variation de la température d'ébullition pour un changement de 1^{mm} dans la pression $= 0^{\circ},048$; $T_{760} = 125^{\circ},30$ (Thorpe $125^{\circ},36$; $H = 760^{mm},8$).

III.

Décane. — Variation de la température d'ébullition pour un changement de 1^{mm} dans la pression = $0^{\circ},046$; $T_{760} = 159^{\circ},66$; Schorlemmer donne 158°-159°; Williams $159^{\circ},0$.

d. Éther neutre des acides bibasiques.

I.

Éther diéthyloxalique. — Variation de la température d'ébullition pour un changement de 1^{mm} dans la pression = $0^{\circ},051$; $T_{760} = 185^{\circ},19$. Perkin a trouvé $T_{760} = 185^{\circ},00$; Brühl $184^{\circ},0$ pour $H = 741^{mm}$, ce qui donne $T_{760} = 184^{\circ},94$, en admettant le nombre que j'ai trouvé pour la variation de la température d'ébullition avec la pression.

II.

Carbonate d'éthyle. — Variation de la température d'ébullition pour un changement de 1^{mm} dans la pression = $0^{\circ},048$; $T_{760} = 125^{\circ},74$. Brühl a trouvé $T_{760} = 126^{\circ},0$-$126^{\circ},4$.

III.

Carbonate de méthyle. — Variation de la température d'ébullition pour un changement de 1^{mm} dans la pression = $0^{\circ},043$; $T_{760} = 89^{\circ},70$. Röse trouve $T_{760} = 90^{\circ},60$.

e. Acétale.

Variation de la température d'ébullition pour un changement de 1^{mm} dans la pression = $0^{\circ},046$; $T_{760} = 102^{\circ},91$.

Brühl a trouvé $T_{760} = 103^{\circ},7$-$104^{\circ},3$; Kahlbaum $102^{\circ},2$.

DEUXIÈME PARTIE.

C. — DÉTERMINATION DES CHALEURS LATENTES DE VAPORISATION.

La méthode de détermination des chaleurs latentes de vaporisation que j'ai adoptée a été décrite d'une manière détaillée dans la première Partie de ce Travail. Il ne me reste qu'à donner ici quelques explications sur la manière dont les résultats des expériences ont été calculés.

Les quantités totales de chaleur trouvées à l'aide des expériences calorimétriques exécutées d'après cette méthode représentent la somme de deux valeurs différentes :

1° De la chaleur qui se dégage par unité de poids de la vapeur en se transformant en liquide à la température de l'ébullition (chaleur latente de vaporisation) ;

2° De la chaleur transmise au calorimètre par le liquide ainsi formé, lors de son refroidissement depuis la température d'ébullition jusqu'à la température de l'eau du calorimètre (température ambiante).

Il faut, pour obtenir la chaleur latente de vaporisation, déduire du nombre brut donné par l'expérience, cette dernière quantité de chaleur, et c'est pour pouvoir exécuter ce calcul que j'ai dû déterminer les chaleurs spécifiques de tous les liquides étudiés, pris entre des températures voisines de leur température d'ébullition et la température ambiante d'à peu près 20°.

Les calculs ont été exécutés de la manière suivante : je faisais la lecture du baromètre ainsi que du thermomètre qui y est attaché, dans le courant de chacune des expériences calorimétriques (Déterminations des chaleurs latentes de vaporisation), et je calculais la pression barométrique réduite à 0° — H_0.

Les expériences que j'ai faites, dans le but de déterminer

les variations des températures d'ébullition des liquides correspondant aux variations de pression, m'ont permis de calculer la température exacte à laquelle se produisait l'ébullition de chacun des liquides au moment de l'expérience, c'est-à-dire les T_{H_0} correspondant aux pressions barométriques observées, réduites à 0°.

Je déduisais de T_{H_0} la valeur de t', c'est-à-dire la vraie température finale de l'eau du calorimètre. Dans ce cas, je n'avais pas à tenir compte des quantités de chaleurs reçues ou perdues par le calorimètre durant l'expérience : la valeur de t' subissait simplement les corrections thermométriques usuelles, c'est-à-dire : la correction pour la variation du point 0, la correction du calibre ; les corrections de pression ont pu être négligées.

La valeur $(T_{H_0} - t')$ ainsi établie, multipliée par la chaleur spécifique trouvée pour la substance, entre les limites de température indiquées plus haut, était soustraite de la valeur brute tirée de l'expérience calorimétrique.

Je crois utile de donner, pour plus de clarté, le calcul détaillé d'une détermination de la chaleur latente de vaporisation faite d'après ces indications.

Alcool éthylique.

Cette substance a été étudiée sur deux échantillons.

I.

Premier échantillon.

L'alcool provenait de la fabrique Kahlbaum, à Berlin. Pour le déshydrater, je l'ai chauffé durant cent soixante-dix heures, sans interruption, sur de la chaux vive, puis transvasé dans un petit ballon dans lequel il a encore été chauffé durant quatre heures, sur de la baryte fondue,

pour éloigner les traces d'humidité attirées par l'alcool pendant qu'il était versé dans le petit ballon et, finalement, transvasé de ce dernier dans la petite chaudière de l'appareil, sans qu'il y eût contact avec l'air ambiant, comme il a été indiqué dans le premier Mémoire.

Première expérience.

Données de l'expérience calorimétrique, $235^{Cal},31$.

Pression barométrique durant l'expérience réduite à $0^{0} - H_0 = 751^{mm},2$.

$T_{760} = 78^{o},20$.

La variation de la température d'ébullition pour une variation de 1^{mm} de pression $= 0^{o},036$; j'en déduis la température d'ébullition de l'alcool sous la pression barométrique qui existait durant l'expérience :

$$T_{H_0} = T_{751,2} = 77^{o},883; \qquad t' = 23^{o},996.$$

(tiré du journal de l'expérience), $T_{751,2} - t' = 53^{o},887$.

La chaleur spécifique de l'alcool, entre sa température d'ébullition et à peu près 20°, a été trouvée $= 0^{o},6431$; donc $(T_{751,2} - t') \times$ par la chaleur spécifique

$$53,887 \times 0,6431 = 34^{Cal},65.$$

La chaleur latente de vaporisation est

$$235,31 - 34,65 = 200^{Cal},66.$$

Cette explication une fois donnée, je me contenterai, pour les autres expériences, de reproduire les valeurs des chaleurs latentes de vaporisation obtenues par le même mode de calcul.

J'ai exécuté, avec ce premier échantillon d'alcool éthylique, cinq expériences qui m'ont donné les valeurs suivantes :

Chaleur latente de vaporisation :

	Cal		
1.........	200,68	Moyenne.....	$201^{Cal},21$
2.........	200,92		
3.........	201,40		
4.........	201,83		

L'expérience extrême en diffère de 0,31 pour 100.

Deuxième échantillon.

Cet alcool, de provenance russe, a servi à des expériences publiées dans les *Comptes rendus,* t. CXIX, nº 15; 1894. Depuis lors, cet alcool a reposé sur de la chaux vive; il s'est trouvé exposé durant six mois à la lumière solaire, sous l'action de laquelle, et probablement de la chaux vive, il a pris une coloration rouge. Cet alcool a été distillé plusieurs fois sur de la chaux vive, sans que son point d'ébullition ait varié, puis il a été chauffé durant quatre heures dans le petit ballon, sur de la baryte fondue et, enfin, introduit dans la cornue de l'appareil, en prenant les précautions indiquées pour éviter tout contact avec l'air ambiant.

J'ai trouvé, pour cet échantillon d'alcool éthylique :

	Cal		
1.........	201,50	Moyenne.....	$201^{Cal},73$
2.........	201,97		
3.........	201,72		

L'expérience extrême en diffère de 0,19 pour 100.

Je crois pouvoir adopter, pour la chaleur latente de vaporisation de l'alcool éthylique, la moyenne des nombres trouvés pour les deux échantillons étudiés, c'est-à-dire $201^{Cal},47$.

En introduisant cette valeur de la chaleur latente de vaporisation dans l'expression $\frac{MS}{T}$, nous trouvons

$$\frac{46 \times 201,47}{273 + 78,20} = 26,39.$$

II.

Chaleur latente de vaporisation de l'alcool propylique normal. — Comme il a déjà été indiqué, dans la partie de ce travail traitant des chaleurs spécifiques des alcools, il est très difficile de séparer l'alcool propylique normal d'un hydrate qui l'accompagne. Après un séjour prolongé sur de la baryte fondue et un grand nombre de distillations fractionnées, faites avec beaucoup de soin, j'ai isolé l'alcool dont le point d'ébullition a été trouvé $= 97^\circ,2$ pour $H_0 = 760^{mm}$.

Cette substance a été deux fois analysée.

J'ai trouvé :

	I.		II.	
	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.........	59,91	60,00	60,09	60,00
H.........	13,53	13,33	13,45	13,33

La densité à 0° a été trouvée : $d_0 = 0,8192$.

Brühl (*Ann.*, 203, 288) donne : $d_0 = 0,8205$.

Je ne disposais que d'une quantité relativement restreinte de cette substance et n'ai pu faire qu'une seule détermination de sa chaleur latente de vaporisation.

J'en ai trouvé la valeur $= 160^{Cal},97$.

La même substance a été étudiée par Ramsay et Yung (*Ph. Transactions,* 1889) qui ont trouvé la chaleur latente de vaporisation $= 165^{Cal},20$ pour la température d'ébullition de cet alcool (97°,4), nombre différant de celui que j'ai trouvé, de 2,50 pour 100.

Il faut remarquer du reste que ces savants n'ont pas déterminé directement cette chaleur latente, mais l'ont calculée à l'aide de la formule thermodynamique

$$\frac{s}{s_1 - s_2} = \frac{dp}{dt}\,\frac{t}{J}.$$

Pour la valeur de la chaleur latente de vaporisation que je donne, en me basant du reste sur une seule expérience, je trouve la constante $\frac{MS}{T} = 26,09$.

La plus grande partie de l'alcool distille d'une manière très stable à 96°,1 ($H_0 = 760$); d'après les indications données par Ramsay et Yung, il était à présumer que c'était un mélange de l'alcool et d'un hydrate. Pour m'en assurer, j'ai soumis cette substance à deux analyses qui m'ont donné les nombres suivants très voisins de ceux exigés par la théorie, mais indiquant néanmoins un excès d'hydrogène.

	I.		II.	
	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C....	59,80	60,00	59,83	60,00
H....	13,61	13,33	13,48	13,33

J'ai déterminé la chaleur latente de vaporisation de cette substance, moins pure que celle du premier échantillon, pour me rendre compte de l'influence que pouvait avoir la petite quantité d'eau qui y a été constatée par l'analyse.

J'ai trouvé :

	Cal	
1...........	163,46	Moyenne = 163,58
2...........	163,78	
3...........	163,50	

L'expérience extrême en diffère de 0,12 pour 100.

Comme on le voit par ces nombres, la petite quantité d'eau constatée dans cet échantillon d'alcool propylique normal a une influence notable sur la chaleur latente de vaporisation.

J'avais trouvé pour le premier échantillon (très pur, comme l'ont prouvé les analyses) $S = 160^{Cal},97$, et pour le deuxième échantillon $163^{Cal},58$, en différant à peu près de 1,6 pour 100. Il est vrai qu'il n'a été fait avec le premier échantillon qu'une seule expérience.

La valeur de $\frac{MS}{T}$ pour cet échantillon de l'alcool propylique normal est

$$\frac{60 \times 163,58}{273 + 96,07} = 26,59.$$

III.

Chaleur latente de vaporisation de l'alcool isopropylique. — Cette substance a été étudiée sur deux échantillons.

Premier échantillon.

Analyse de la substance :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	59,88	60,00
H.............	13,49	13,33

Il a été fait avec cet alcool trois expériences.

J'ai trouvé :

	Cal	
1.........	158,29	Moyenne = $158^{Cal},12$
2.........	158,15	
3.........	157,93	

L'expérience extrême en diffère de 0,12 pour 100.

Deuxième échantillon.

La substance a été redistillée et réanalysée.

Données de cette seconde analyse :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	60,03	60,00
H.............	13,39	13,33

Il a été également fait trois expériences avec cet échantillon. Elles ont moins bien concordé entre elles que celles de la première série; néanmoins, je ne crois pas qu'elles doivent être rejetées.

J'ai trouvé :

	Cal	
1.........	156,65	Moyenne = $157^{Cal},51$
2.........	157,74	
3.........	158,51	

L'expérience extrême en diffère de 0,63 pour 100.

Pour le premier échantillon, la valeur de

$$\frac{MS}{T} = \frac{60 \times 158,12}{273 + 82,04} = 26,57.$$

Pour le deuxième échantillon, la valeur de

$$\frac{MS}{T} = \frac{60 \times 157,51}{273 + 82,04} = 26,46.$$

Ces deux nombres diffèrent très peu entre eux. Je crois pouvoir prendre, pour la valeur de $\frac{MS}{T}$ correspondant à l'alcool isopropylique, la moyenne des deux nombres qui est $= 26,50$.

IV.

Chaleur latente de vaporisation de l'alcool butyrique normal. — L'analyse de la substance a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	64,66	64,87
H.............	13,72	13,51

Il a été fait avec cette substance quatre expériences qui m'ont donné :

	Cal	
1.........	138,40	Moyenne = $137^{Cal},87$
2.........	137,61	
3.........	137,64	
4.........	137,81	

L'expérience extrême en diffère de 0,58 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T}$ pour cet alcool est

$$\frac{74 \times 137,87}{273 + 117,02} = 26,16.$$

V.

Chaleur latente de vaporisation de l'alcool isobutyrique. — L'analyse de cette substance a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	64,89	64,87
H.............	13,79	13,51

J'ai trouvé pour la chaleur latente de vaporisation de cette substance les valeurs suivantes :

	Cal	
1.........	134,82	Moyenne = $134^{Cal},34$
2.........	134,50	
3.........	133,65	
4.........	133,69	
5.........	135,05	

L'expérience extrême en diffère de 0,53 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{74 \times 134,34}{273 + 107,53} = 26,12.$

VI.

Chaleur latente de vaporisation de l'alcool amylique de fermentation. — Cette substance a été étudiée sur deux échantillons.

Premier échantillon.

Résultats de l'analyse :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	67,97	68,18
H.............	13,67	13,64

J'ai trouvé :

	Cal	
1.........	116,14	Moyenne = $115^{Cal},91$
2.........	115,41	
3.........	115,50	
4.........	116,60	

L'expérience extrême en diffère de 0,60 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T}$ est, pour le premier échantillon,

$$\frac{88 \times 115,91}{273 + 130,11} = 25,30.$$

Ce nombre étant notablement inférieur à ceux trouvés pour les alcools homologues inférieurs, j'ai cru nécessaire, pour vérifier ce fait, de répéter les expériences sur un nouvel échantillon d'alcool amylique de fermentation.

J'ai trouvé dans cette seconde série :

	Cal	
1.........	115,19	Moyenne = $115^{Cal},57$
2.........	116,04	
3.........	115,60	
4.........	115,89	
5.........	115,12	

L'expérience extrême en diffère de 0,41 pour 100.

Pour le deuxième échantillon, la valeur de $\frac{MS}{T}$ est

$$\frac{88 \times 115,57}{273 + 130,11} = 25,23,$$

presque identique à celle trouvée pour la première série.

J'adopte cette dernière, car le second échantillon n'a pas été analysé; je me suis contenté, comme garantie de sa pureté, de la stabilité absolue de sa température d'ébullition. Je dois admettre, à la suite de ces expériences, que, pour l'alcool amylique de fermentation, la valeur de $\frac{MS}{T}$ est différente de celle trouvée pour les autres alcools.

VII.

Chaleur latente de vaporisation de l'alcool amylique actif. — Je dois à l'obligeance de M. Zélinsky, professeur de Chimie à l'Université de Moscou, cet échantillon de substance assez rare. C'est le même échantillon qui m'a servi pour les déterminations des chaleurs spécifiques; son

pouvoir rotatoire a été indiqué lors de la description de ces expériences.

L'analyse en a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	68,36	68,18
H.............	13,70	13,64

J'ai trouvé :

	Cal	
1.........	113,70	Moyenne = $113^{Cal},66$
2.........	114,09	
3.........	113,48	
4.........	113,35	

L'expérience extrême en diffère de 0,38 pour 100.

La valeur $\frac{MS}{T} = \frac{88 \times 113,66}{402,0} = 24,88$, inférieure à celle trouvée pour l'alcool de fermentation ordinaire.

VIII.

Chaleur latente de vaporisation de l'hydrate d'amylène $\left[\begin{matrix}(CH^3)^2 \\ C_2H_5\end{matrix}\right\} C:OH\Big]$, alcool tertiaire. — L'étude de cette substance présente un intérêt particulier, car, parmi les alcools amyliques sur lesquels mes expériences ont porté, elle seule a une constitution définie, tandis que les deux autres alcools amyliques, étudiés précédemment, sont des mélanges d'isomères. La substance, provenant de chez Kahlbaum, a été étudiée sur trois échantillons différents, dont la pureté a été contrôlée par des analyses.

Premier échantillon.

L'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	68,10	68,18
H.............	13,70	13,64

J'ai trouvé :

	Cal	
1.........	104,92	Moyenne = $105^{Cal},12$
2.........	105,05	
3.........	105,36	
4.........	105,15	

L'expérience extrême en diffère de 0,23 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{88 \times 105,12}{273 + 101,81} = 24,68.$

Deuxième échantillon.

La substance a été analysée deux fois.

Première analyse.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	68,12	68,18
H.............	13,82	13,64

Deuxième analyse.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	68,16	68,18
H.............	13,85	13,64

J'ai trouvé :

	Cal	
1.........	105,86	Moyenne = $106^{Cal},08$
2.........	106,21	
3.........	106,34	
4.........	105,72	
5.........	106,28	

L'expérience extrême en diffère de 0,34 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{88 \times 106,08}{273 + 101,81} = 24,91.$

Troisième échantillon.

La substance a été soumise à une purification particulièrement minutieuse. Elle a été congelée trois fois, jusqu'à

ce que son point de fusion fût à -12° et qu'il ne variât plus. De plus elle a été distillée sur du sodium métallique. En prenant pour ces purifications 1^{kg} de substance, j'ai obtenu définitivement 150^{gr} d'alcool distillant entre les limites de température de $0^{\circ},3$.

L'analyse de cet échantillon a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	67,97	68,18
H.............	13,77	13,64

J'ai trouvé pour sa chaleur latente de vaporisation :

	Cal	
1.........	105,79	Moyenne = $105^{Cal},67$
2.........	105,36	
3.........	105,50	
4.........	106,02	

L'expérience extrême en diffère de $0^{\circ},33$.

La valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{88 \times 105,67}{273 + 101,81} = 24,81$, très voisine de celle trouvée dans la série précédente, à laquelle je donne la préférence, vu que la substance composant cet échantillon a été analysée deux fois, les analyses ayant donné des résultats concordants et plus voisins des nombres théoriques que ceux des deux autres échantillons.

IX.

Alcool allylique. — La chaleur latente de vaporisation de cet alcool non saturé a été déterminée dans le but de m'assurer si la valeur $\frac{MS}{T}$ qui s'y rapportait était voisine de celle trouvée pour les alcools gras saturés.

L'analyse de la substance a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	62,05	62,17
H.............	10,34	10,51

Comme cette substance mise en ébullition s'oxyde facilement au contact de l'air, j'ai pris la précaution de remplir l'appareil, durant ces expériences, d'anhydride carbonique.

J'ai trouvé :

	Cal	
1.........	163,57	Moyenne = $163^{\text{Cal}},29$
2.........	163,00	
3.........	163,22	

L'expérience extrême en diffère de 0,18 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{58 \times 163,29}{273 + 96,69} = 25,63$.

X.

Chaleur latente de vaporisation du glycol éthylénique. — Il était intéressant d'étudier cet alcool diatomique et connaître la valeur de $\frac{MS}{T}$ qui lui correspond.

L'analyse de la substance, soigneusement purifiée par de nombreuses distillations fractionnées, a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	38,85	38,71
H.............	9,91	9,68

J'ai trouvé pour la chaleur latente de vaporisation de ce glycol, dans une première série :

1..............................	$194^{\text{Cal}},35$
2..............................	$194^{\text{Cal}},47$

La substance a été redistillée et encore une fois analysée :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C..............	38,78	38,71
H..............	9,75	9,68

Une expérience faite avec cet échantillon m'a donné $194^{Cal},64$, à peu près identique aux nombres de la première série.

La moyenne des trois nombres trouvés est $194^{Cal},49$, dont l'expérience extrême diffère de 0,09 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T}$ pour le glycol est 25,64.

XI.

Chaleur latente de vaporisation de l'alcool benzylique. — Cette substance était également intéressante à étudier, car elle appartient à la série aromatique; il était important de connaître la valeur que prend pour cet alcool le terme $\frac{MS}{T}$.

La substance, soigneusement purifiée par des distillations fractionnées, a donné à l'analyse :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C	77,71	77,78
H	7,43	7,41

La substance étant très pure, je n'ai fait avec elle qu'une seule série de déterminations.

	Cal	
1	101,23	Moyenne = $101^{Cal},44$
2	100,79	
3	101,75	
4	101,99	

L'expérience extrême en diffère de 0,64 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T}$ pour cet alcool est 22,90.

En récapitulant les données obtenues pour les divers alcools que j'ai étudiés, on trouve :

	Chaleurs latentes de vaporisation.	Valeur de $\frac{MS}{T}$.
	Cal	
1. Alcool éthylique	201,47	26,39
2. Alcool propylique normal ([1])	160,97	26,09
3. Alcool isopropylique	157,82	26,50
4. Alcool butyrique normal	137,87	26,16
5. Alcool isobutyrique	134,34	26,12
6. Alcool amylique de fermentation	115,91	25,30
7. Alcool amylique actif	113,66	24,88
8. Hydrate d'amylène	106,08	24,91
9. Alcool allylique	163,29	25,63
10. Glycol	194,49	25,64
11. Alcool benzylique	101,44	22,90

Les conclusions suivantes se laissent déduire de ces expériences :

1. Les chaleurs latentes de vaporisation des alcools étudiés diminuent à mesure que l'on monte dans la série des homologues.

2. Les chaleurs latentes de vaporisation ont des valeurs différentes pour les alcools isomères et paraissent être supérieures pour les alcools de la série normale comparés avec les alcools secondaires; c'est du moins le cas pour les alcools butyriques.

3. $\frac{MS}{T}$ a une valeur assez rapprochée pour les alcools éthylique, isopropylique, butyrique, isobutyrique, allylique et le glycol.

4. Pour les trois alcools amyliques que j'ai étudiés la valeur de $\frac{MS}{T}$ est moindre que pour les homologues inférieurs.

([1]) N'ayant pu faire qu'une seule détermination de la chaleur latente de vaporisation de l'alcool propylique normal, je ne puis garantir le nombre donné.

Pour tous les alcools que j'ai étudiés $\frac{MS}{T}$ a une valeur moyenne de 25,72.

5. Pour l'alcool allylique, $\frac{MS}{T}$ a une valeur assez voisine de celle trouvée pour les alcools saturés; on peut, par conséquent, admettre, provisoirement du moins, avec une certaine approximation, que $\frac{MS}{T}$ a la même valeur pour les alcools gras saturés et non saturés.

6. La valeur de $\frac{MS}{T}$ a été trouvée, pour le glycol, légèrement inférieure à celle obtenue pour les alcools monoatomiques.

7. Pour l'alcool benzylique, elle est notablement moindre que celle trouvée pour les autres alcools que j'ai étudiés; je reviendrai sur ce fait dans les conclusions que je crois pouvoir tirer de ce travail.

Chaleur latente de vaporisation des acétones.

I.

Chaleur latente de vaporisation de l'acétone méthyléthylique $\left.\begin{array}{l}CH^3\\ | \\ C^2H^7\end{array}\right\rangle CO$. — L'analyse de cette substance a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	66,43	66,66
H.............	11,33	11,11

J'ai trouvé pour cet acétone :

	Cal	
1........	103,67	Moyenne = 103^Cal^,77.
2........	103,61	
3........	104,03	

L'expérience extrême en diffère de 0,25 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{72 \times 103,77}{273 + 78,68} = 21,25.$

II.

Chaleur latente de vaporisation de l'acétone méthylisopropylique $\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^3 \end{matrix}\rangle CO$. — L'analyse de la substance a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	69,81	69,77
H.............	11,73	11,63

J'ai trouvé :

	Cal	
1..........	89,96	Moyenne = $89^{Cal},87$.
2..........	89,94	
3..........	89,72	

L'expérience extrême en diffère de 0,17 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{86 \times 89,87}{273 + 92,40} = 21,15.$

III.

Chaleur latente de vaporisation de l'acétone diéthylique $\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\rangle CO$. — Cette substance a été étudiée sur deux échantillons.

Premier échantillon.

L'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	69,96	69,77
H.............	11,74	11,63

J'ai trouvé :

	Cal	
1..........	91,18	
2..........	90,58	
3..........	91,24	Moyenne = $91^{Cal},05$
4..........	91,07	
5..........	91,16	

L'expérience extrême en diffère de 0,52 pour 100.

Deuxième échantillon.

L'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	69,75	69,77
H.............	11,75	11,63

J'ai trouvé :

	Cal	
1..........	90,93	
2..........	90,96	
3..........	90,71	Moyenne = $90^{Cal},74$.
4..........	90,62	
5..........	90,48	

L'expérience extrême en diffère de 0,29 pour 100.

Ce résultat est très voisin de celui obtenu pour le premier échantillon.

La moyenne des deux séries est 90,895 ou 90,90 et la valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{86 \times 90,90}{273 + 101,08} = 20,90$.

IV.

Chaleur latente de vaporisation de l'acétone méthylbutyrique $\begin{matrix} CH^3 \\ C^4H^9 \end{matrix}\Big\rangle CO$. — L'analyse de cette substance a donné :

	Trouvé. pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	71,98	72,00
H.............	12,24	12,00

J'ai trouvé :

	Cal	
1..........	82,21	Moyenne = $82^{Cal},35$
2..........	82,32	
3..........	82,53	

L'expérience extrême en diffère de 0,22 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{100 \times 82,35}{273 + 127,37} = 20,57$.

V.

Chaleur latente de vaporisation de l'acétone dipropylique $\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{matrix} \rangle CO$. — L'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	73,48	73,68
H.............	12,50	12,28

J'ai trouvé :

	Cal	
1..........	76,23	Moyenne = $75^{Cal},73$
2..........	75,49	
3..........	75,46	

L'expérience extrême en diffère de 0,66 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{114 \times 75,73}{273 + 143,52} = 20,73$.

VI.

Chaleur latente de vaporisation de l'acétone méthylhexylique $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C^6H^{13} \end{matrix} > CO$. — L'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	75,17	75,00
H.............	12,68	12,50

J'ai trouvé :

	Cal	
1..........	73,54	Moyenne = $74^{Cal},17$
2..........	73,91	
3..........	73,86	
4..........	74,85	
5..........	74,68	

L'expérience extrême en diffère de 0,95 pour 100.

La moindre précision de ces dernières expériences, comparées à celles exécutées avec les autres acétones, s'explique par la température d'ébullition élevée de cette substance, qui amène l'introduction dans le calcul de corrections très considérables correspondant à l'échauffement du calorimètre par l'effet de la radiation et de la conductibilité des pièces de l'appareil, traversées par la vapeur durant l'expérience.

La valeur de $\frac{MS}{T}$, pour l'acétone méthylhexylique, est $\frac{128 \times 74,17}{273 + 172,92} = 21,29$.

VII.

Chaleur latente de vaporisation de l'oxyde de mésityle. — Cette substance, qui peut être regardée comme le produit de la condensation de l'acétone, d'après l'équation $2C^3H^6O = C^6H^{10}O - H^2O$, est représentée par la formule $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C = CHCO.CH^3$. On peut, par conséquent, la regarder comme un acétone non saturé.

Il était intéressant d'en déterminer la chaleur latente de vaporisation et de voir si $\frac{MS}{T}$ avait, dans ce cas, la même valeur que celle trouvée pour les autres acétones.

L'analyse de cette substance a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	73,47	73,47
H.............	10,27	10,20

J'ai trouvé :

	Cal	
1..........	85,71	Moyenne = $85^{Cal},74$.
2..........	85,51	
3..........	85,73	
4..........	85,99	

L'expérience extrême en diffère de 0,29 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{98 \times 85,74}{273 + 128,39} = 20,93$.

VIII.

Chaleur latente de vaporisation de l'aldéhyde benzoïque. — Comme cette substance s'oxyde avec une très grande facilité au contact de l'air, toutes les opérations auxquelles elle a été soumise ont été exécutées dans une atmosphère de CO^2 ; c'est ainsi que, lors des déterminations des chaleurs latentes de vaporisation, l'appareil et le réfrigérant ainsi que le serpentin ont été préalablement remplis de CO^2. Malgré cette précaution, le liquide recueilli dans le réfrigérant était toujours, quoique faiblement, teinté de bleu verdâtre. Ayant évaporé soigneusement le contenu d'une capsule de platine, correspondant à l'aldéhyde condensé dans une expérience, et fortement chauffé au rouge le dépôt resté au fond, j'ai trouvé qu'il pesait $0^{gr},0025$ pour à peu près 50^{gr} d'aldéhyde ayant servi à cet essai. Comme on le voit, ces traces, dont provient la coloration du liquide condensé, n'existent qu'en quantité très faible. Il y a néanmoins légère oxydation de l'aldéhyde.

L'analyse de l'aldéhyde benzoïque ayant servi à ces expériences a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C............	79,35	79,24
H............	5,74	5,66

J'ai fait, avec cette substance, trois expériences qui m'ont donné :

	Cal	
1..........	89,22	Moyenne = 89^{Cal},23
2..........	89,25	
3..........	89,22	

La valeur de $\frac{MS}{T}$ pour cet aldéhyde est 20,93.

On a aussi, pour les acétones, les valeurs suivantes :

Chaleur latente de vaporisation.

Acétones.		S.	$\frac{MS}{T}$.
1. Méthyléthylique......	CH^3, C^2H^5 >— CO = C^4H^8O	Cal 103,77	21,25
2. Méthylisopropylique..	CH^3, C^3H^7 >— CO = $C^5H^{10}O$	89,87	21,15
3. Diéthylique..........	C^2H^5, C^2H^5 >— CO = $C^5H^{10}O$	90,90	20,90
4. Méthylbutyrique......	CH^3, C^4H^9 >— CO = $C^6H^{12}O$	82,35	20,57
5. Dipropylique.........	C^3H^7, C^3H^7 >— CO = $C^7H^{14}O$	75,73	20,73
6. Méthylhexylique......	CH^3, C^6H^{13} >— CO = $C^8H^{16}O$	74,17	21,29
7. Oxyde de mésithyle...	$C^4H^{10}O$	85,74	20,93
8. Aldéhyde benzoïque...	C^6H^5CHO	89,23	20,93

On peut tirer, des nombres donnés dans ce Tableau, les conclusions suivantes :

1. Pour les acétones étudiés, $\frac{MS}{T}$ a une valeur absolument différente de celle trouvée pour les alcools.

2. Elle est à peu près la même pour l'oxyde de mésityle que pour les acétones proprement dits.

3. L'expression $\frac{MS}{T}$ a à peu près la même valeur pour toute la série des acétones étudiés ; la moyenne égale 20,84 dont la valeur extrême diffère de 2,64 pour 100.

4. On retrouve pour les acétones le fait, observé pour les alcools, de la diminution de la chaleur de vaporisation à mesure qu'on s'élève dans la série des homologues, mais cette diminution est moins accentuée pour eux que pour les alcools.

5. La différence entre les chaleurs latentes de vaporisation des acétones isomères, du moins à en juger pour le cas étudié (acétones méthylisopropylique et diéthylique), est également moindre que celle trouvée pour les alcools isomères.

6. La valeur de $\frac{MS}{T}$ trouvée pour l'aldéhyde benzoïque est très voisine de celle qui correspond aux acétones que j'ai étudiés.

Chaleur de vaporisation des éthers neutres de quelques acides bibasiques.

L'étude des chaleurs latentes de vaporisation de ces substances présentait une certaine importance. Il était intéressant de la comparer à celle des éthers des acides gras monoatomiques étudiés par R. Schiff.

J'ai déterminé les chaleurs latentes de vaporisation de l'éther *diéthylique* de l'acide *oxalique* et des éthers *diéthylique* et *diméthylique* de l'acide carbonique.

I.

Chaleur latente de vaporisation de l'éther diéthyloxalique. — L'analyse de cette substance a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C............	49,48	49,32
H............	6,95	6,85

J'ai trouvé :

	Cal	
1...........	68,45	Moyenne = $68^{Cal},77$
2...........	68,80	
3...........	68,66	
4...........	68,55	
5...........	69,39	

L'expérience extrême en diffère de 0,90 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{146 \times 68,77}{273 + 185,19} = 21,91$.

II.

Chaleur latente de vaporisation de l'éther diéthylcarbonique $\begin{matrix}(C^2H^5)O \\ (C^2H^5)O\end{matrix}\!\!>\!CO$. — L'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C............	50,65	50,84
H............	8,65	8,67

J'ai trouvé :

	Cal	
1...........	73,01	Moyenne = $73^{Cal},07$
2...........	73,03	
3...........	73,03	
4...........	73,19	

L'expérience extrême en diffère de 0,16 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{118 \times 73,07}{273 + 125,74} = 21,62$.

III.

Chaleur latente de vaporisation de l'éther diméthylcarbonique $\begin{matrix}(CH^3)O \\ (CH^3)O\end{matrix}\!\!>CO$. — L'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C.............	40,21	40,00
H.............	6,80	6,67

J'ai trouvé pour cet éther :

	Cal	
1...........	88,30	Moyenne = $88^{Cal},26$
2...........	88,19	
3...........	88,33	
4...........	88,22	

L'expérience extrême en diffère de 0,08 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{90 \times 88,26}{273 + 89,70} = 21,85$.

Comme on le voit, la valeur de $\frac{MS}{T}$ est à peu près la même pour les trois éthers étudiés.

J'ai obtenu, en effet :

	Cal	
Pour le 1er ..	21,91	Moyenne = $21^{Cal},79$
» 2e...	21,62	
» 3e...	21,85	

Le nombre extrême en diffère de 0,78 pour 100.

R. Schiff a trouvé que pour les éthers des acides gras saturés la valeur de $\frac{MS}{T}$ variait entre les limites de 20,4 et 21,1; elle était légèrement inférieure à celles que j'ai obtenues pour les éthers neutres des deux acides bibasiques que j'ai étudiés, quoique néanmoins fort voisines de ces dernières.

IV.

L'*acétale* qu'on peut regarder comme l'éther diéthylique de l'oxyde de l'éthylidène $CH^3CH\left\langle\begin{matrix}O(C^2H^5)\\O(C^2H^5)\end{matrix}\right\}$ présentait un type nouveau dont il était intéressant de connaître la chaleur latente de vaporisation et de déterminer l'influence que pouvaient avoir les deux groupes $[O(C^2H^5)]$ entrant dans la constitution de ce corps.

C'est dans ce but que j'en ai entrepris l'étude.

L'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C	61,16	61,02
H	11,85	11,86

J'ai trouvé :

	Cal	
1	66,50	Moyenne $= 66^{Cal},20$
2	66,24	
3	65,75	
4	66,53	
5	65,98	

L'expérience extrême en diffère de 0,68 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{66,20 \times 118}{273 + 102,91} = 20,78$; par conséquent, voisine de celle trouvée pour les éthers des acides bibasiques, quoique inférieure à ces derniers.

Chaleur latente de vaporisation de quelques hydrocarbures.

I.

Chaleur latente de vaporisation du décane $C^{10}H^{22}$.

L'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C	84,25	84,51
H	15,70	15,49

J'ai trouvé :

	Cal	
1	60,14	Moyenne = $60^{\text{Cal}},06$
2	59,92	
3	59,89	
4	60,28	

L'expérience extrême en diffère de 0,36 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T}$ pour le décane égale $\frac{142 \times 60,06}{273 + 159,86} = 19,70$.

II.

Chaleur latente de vaporisation de l'octane C^8H^{18}.

L'analyse a donné :

	Trouvé pour 100.	Théorie pour 100.
C	84,15	84,14
H	15,82	15,78

J'ai trouvé :

	Cal	
1	70,87	Moyenne = $70^{\text{Cal}},84$
2	70,92	
3	70,97	
4	70,58	

L'expérience extrême en diffère de 0,37 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T} = \frac{70,84 \times 114}{273 + 125,30} = 20,28$.

III.

Chaleur latente de vaporisation de la benzine, débarrassée de toute trace de thiophène et soigneusement purifiée par les procédés indiqués dans la description des expériences que j'ai faites sur la chaleur spécifique de cette substance.

Ces recherches ont été entreprises dans un but de con-

trôle. Je voulais comparer les résultats de mes expériences avec celles de mon prédécesseur R. Schiff.

La détermination de la chaleur latente de vaporisation de cet hydrocarbure a été exécutée d'après les indications données dans le premier Mémoire de ce Travail, c'est-à-dire en évitant tout contact de l'hydrocarbure, très hygroscopique, avec l'air ambiant.

Après cinq expériences la benzine a été redistillée sur P^2O^5.

La substance ainsi purifiée a servi à une nouvelle série d'expériences, également exécutées en introduisant la substance dans l'appareil, sans qu'il y eût contact avec l'air ambiant.

Les résultats obtenus dans cette seconde série d'expériences étant à peu près identiques à ceux de la première, je les réunis en une seule Table.

J'ai trouvé ainsi :

	Cal	
1...........	92,77	Moyenne = $92^{Cal},97$
2...........	92,66	
3...........	93,15	
4...........	93,21	
5...........	92,98	
6...........	93,20	
7...........	92,79	

L'expérience extrême en diffère de 0,33 pour 100.

La valeur de $\frac{MS}{T} = 20,53$.

J'ai ainsi trouvé que pour les hydrocarbures étudiés $\frac{MS}{T}$ était égal à

	Cal
1...........	19,70
2...........	20,28
3...........	20,53

Comme on le voit, les valeurs de $\frac{MS}{T}$, obtenues pour les

deux hydrocarbures gras saturés, sont un peu inférieures à celle trouvée pour la benzine appartenant à la série aromatique.

Avant d'exposer les conclusions que l'on peut tirer de ces expériences, je crois utile de comparer les nombres que j'ai obtenus à ceux donnés par d'autres observateurs, pour que l'on puisse se rendre compte du degré de concordance de mes expériences avec les données obtenues par mes prédécesseurs et tâcher d'expliquer les différences dans les cas où elles se présentent.

Les substances pour lesquelles cette comparaison peut être effectuée se réduisent à

1...... L'alcool éthylique.
2...... La benzine.

a. Alcool éthylique.

J'ai trouvé, pour la chaleur latente de vaporisation de cette substance, une valeur moindre que celle obtenue par tous mes prédécesseurs $= 201^{\text{Cal}},47$; Andrews seul cite un nombre très voisin $202^{\text{Cal}},4$ différant du mien de 0,55 pour 100.

Les autres observateurs ont trouvé des nombres beaucoup plus élevés :

Witz	205,0
Schall	206,4
Favre et Silbermann	208,9
Duprez	208,0

Regnault a trouvé, pour la chaleur latente totale de vaporisation de l'alcool à 80°, la valeur $266^{\text{Cal}},0$ et pour la chaleur spécifique entre 80° et $0° = 0,76938$. Ce qui donnerait pour la chaleur latente de vaporisation 204,45, nombre différant de celui que j'ai obtenu d'à peu près 1,6 pour 100.

Je crois pouvoir attribuer cette différence entre mes nombres et ceux donnés par mes prédécesseurs, aux grandes précautions que j'ai prises et qui m'ont permis d'opérer sur un alcool aussi anhydre que possible, en évitant durant l'expérience tout contact avec l'air ambiant.

Pour se rendre compte de l'influence que peut avoir la moindre quantité d'humidité contenue dans l'alcool sur la valeur de sa chaleur latente de vaporisation, il faut citer ce fait que Brix a trouvé la chaleur latente de vaporisation d'un échantillon d'alcool éthylique contenant 0,5 pour 100 d'eau = 214,25. (*Pogg. Annalen,* 58; 1842.)

Je crois pouvoir, pour cette raison, maintenir le nombre que j'ai trouvé pour les chaleurs latentes de vaporisation de l'alcool éthylique.

b. **Benzine.**

J'ai trouvé *la chaleur latente de vaporisation de la benzine* = $92^{Cal},97$, nombre identique à celui que donne Witz (92,91) et différant de 0,46 pour 100 seulement de celui trouvé par R. Schiff (93,40). La concordance de mes nombres avec ceux trouvés par ces deux expérimentateurs ne laisse, dans ce cas, rien à désirer.

Je crois que l'étude comparative de ces deux substances, ainsi que les expériences que j'ai faites sur la chaleur latente de vaporisation de l'eau (Ier Mémoire), suffisent pour démontrer que les nombres que j'ai obtenus avec beaucoup de soin et de peine peuvent inspirer confiance.

CONCLUSIONS.

J'ai entrepris les recherches qui font le sujet de ce Mémoire dans un triple but.

1. Je voulais, en étudiant les chaleurs latentes de vaporisation de quelques groupes de substances organiques, résoudre la question suivante touchant la valeur de $\frac{MS}{T}$.

Cette valeur était-elle la même pour toutes les substances de la Chimie organique, ou bien variait-elle d'un groupe à l'autre, et même dans le groupe lui-même? Il s'agissait dans ce cas de préciser et de compléter des faits déjà observés.

2. J'ai cherché jusqu'à quel point l'expression $\frac{MS}{T}$ (dans le cas où elle se maintiendrait plus ou moins constante dans un même groupe de substances) pouvait me donner le moyen de calculer les chaleurs latentes de vaporisation de tous les corps composant ce groupe en n'en étudiant qu'un seul, et quel serait le degré de précision qu'on pourrait obtenir de cette manière. Ceci a déjà été indiqué dans les Notes que j'ai publiées dans les *Comptes rendus*, n°s 15 et 16, 1894, et n° 17, 1895.

3. Je voulais calculer, pour quelques-unes des substances dont les chaleurs de combustion avaient été déterminées à l'état liquide, les valeurs que ces chaleurs prendraient si les déterminations avaient été faites en partant des substances prises à l'état de vapeur, dans lequel elles sont vraiment comparables entre elles.

La première des questions que je me suis posées m'a amené à des conclusions dont quelques-unes avaient déjà été énoncées par mes prédécesseurs et réunies par Linebarger dans son Mémoire : *On some relations between temperature, pression and latent heat of evaporation* (*American Journal of Sciences*, vol. XLIX, 1895).

Les recherches de R. Schiff l'avaient amené à conclure que pour les substances qu'il avait étudiées (les éthers des acides gras et les hydrocarbures aromatiques) $\frac{MS}{T}$ avait une valeur à peu près constante.

J'ai retrouvé à peu près les mêmes valeurs de $\frac{MS}{T}$ pour les acétones, les éthers de deux acides bibasiques l'acétale et pour deux hydrocarbures de la série grasse saturée;

mais, en revanche, j'ai trouvé une valeur absolument différente de $\frac{MS}{T}$ pour les alcools de la série grasse, le glycol et à un moindre degré pour l'alcool benzylique; Berthelot et Ogier ont démontré qu'il en était de même pour les acides formique et acétique, et l'on sait que l'eau également fait exception.

La loi de la constance de $\frac{MS}{T}$, nommée *loi de Trouton*, a été démontrée théoriquement avant lui par divers savants : Raoul Pictet et Van der Vaals (*Continuité de l'état gazeux*); Le Chatelier (*Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*). Il y avait donc contradiction, au moins apparente, entre la théorie et les exceptions observées; Linebarger, pour l'expliquer, observe que pour les alcools de la série grasse les valeurs de $\frac{MS}{T}$, supérieures à celles généralement trouvées, doivent correspondre à un état complexe de la molécule liquide de ces substances, différant de la molécule de leur vapeur. Lors de l'évaporation, il y aurait dans ce cas consommation d'énergie d'abord pour transformer la molécule liquide en vapeur, puis pour transformer cette molécule complexe de vapeur en molécule simple; il y aurait, par conséquent, plus d'énergie dépensée, ce qui expliquerait l'augmentation de la valeur de $\frac{MS}{T}$ observée.

Ramsay et Schield, dans leur remarquable Mémoire sur les tensions superficielles des liquides (*Zeitschrift f. Ph. Chemie*, t. XII, p. 483), indiquent un moyen précieux pour déterminer les poids moléculaires des substances à l'état liquide, et ont étudié à ce point de vue un grand nombre de corps.

Ils ont trouvé que, pour beaucoup d'entre eux, ce poids était le même pour la substance prise à l'état de liquide et de vapeur; néanmoins, quelques groupes de corps font

exception, notamment (*a*) les alcools gras; (*b*) les acides gras; (*c*) l'eau.

Pour les alcools, ces savants ont donné une Table (p. 468) dans laquelle est indiqué le degré de complexité des molécules; elle correspond, sauf quelques exceptions, à celle qu'indiquent les valeurs de $\frac{MS}{T}$ que j'ai trouvées.

Cet ordre, d'après mes expériences, serait :

1. Alcool isopropylique.......... $\frac{MS}{T} = 26,50$
2. Alcool éthylique.............. $\frac{MS}{T} = 26,39$
3. Alcool propylique normal..... $\frac{MS}{T} = 26,09$(?)
4. Alcool butyrique.............. $\frac{MS}{T} = 26,16$
5. Alcool isobutyrique........... $\frac{MS}{T} = 26,12$
6. Glycol éthylénique............ $\frac{MS}{T} = 25,64$
7. Alcool allylique.............. $\frac{MS}{T} = 25,63$
8. Hydrate d'amylène........... $\frac{MS}{T} = 24,91$

D'après la Table de Ramsay et Schield, c'est l'alcool méthylique dont la molécule serait la plus complexe; puis viendrait le glycol, qui serait suivi par l'alcool éthylique; l'alcool isopropylique ferait exception dans cette série et aurait une molécule plus complexe que celle de l'alcool éthylique, ce qui coïnciderait avec le fait que j'ai observé pour cet alcool. Puis viendraient les autres alcools, à peu près dans l'ordre inverse de leur poids moléculaire correspondant à l'ordre dans lequel sont également disposés les nombres que je donne; il n'y aurait pas concordance pour le glycol qui, d'après mes expériences, aurait une molé-

cule moins complexe que celle indiquée par Ramsay et Schield. Du reste, les auteurs ne présentent pas leurs résultats comme définitifs et ne les regardent que comme une approximation.

Les conclusions à tirer de cette comparaison sont que la plus ou moins grande valeur trouvée pour $\frac{MS}{T}$ correspond à une complexité plus ou moins grande de la molécule liquide, et y trouverait son explication. On voit que les valeurs de $\frac{MS}{T}$, et par conséquent la complexité plus ou moins grande de la molécule des alcools, diminuent avec l'augmentation de leur poids moléculaire. On trouve une confirmation de cette règle dans le cas de l'alcool benzylique, pour lequel la valeur de $\frac{MS}{T}$ est de beaucoup inférieure à celle qui vient d'être indiquée pour les autres alcools.

Les liquides à molécules complexes, c'est-à-dire les alcools, les acides (on n'a étudié jusqu'à présent, à ce point de vue, que les acides gras) et l'eau ont cela de commun qu'ils contiennent tous de l'oxhydrile; on peut, par conséquent, faire l'observation, provisoirement empirique, que c'est probablement ce groupe qui est le facteur de la complexité des molécules. Son influence se ferait sentir le plus dans l'alcool méthylique, et diminuerait à mesure qu'augmente le poids de la molécule.

Philippe Guye, dans un remarquable Mémoire sur la polymérisation des liquides (*Archives des Sciences physiques et naturelles*, 3e période, t. XXXI, janvier-février 1894), indique d'autres circonstances qui doivent se produire quand les molécules d'un liquide sont polymérisées. Elles amènent à reconnaître que l'eau, quelques-uns des alcools et l'acide acétique doivent avoir, à l'état liquide, des molécules plus ou moins polymérisées.

En me basant sur ces diverses indications, et en admet-

tant que le degré de complexité des molécules liquides doit être en raison de la grandeur des valeurs des $\frac{MS}{T}$ qui leur correspondent, nous constatons que, pour certains alcools, ces valeurs dépassent 26,5, tandis que, pour les liquides à molécule simple, elles sont voisines de 20.

En passant au second but que je me suis proposé dans ces recherches, je dois observer que les valeurs de $\frac{MS}{T}$ non seulement varient d'un groupe de substances chimiques à l'autre, mais, quoique à un degré beaucoup moindre, dans les limites d'un même groupe; néanmoins ces variations ne sont pas assez grandes pour empêcher l'emploi de la formule $\frac{MS}{T}$ comme moyen de déterminer les chaleurs latentes de vaporisation des substances composant un groupe, à l'aide des éléments tirés de l'une des substances qui en font partie et pour laquelle la valeur de la constante aurait été déterminée par l'expérience. La précision que l'on atteindrait dans ce cas serait d'à peu près 3,5 pour 100; on pourrait arriver à avoir une précision beaucoup plus grande en partant dans une série homologue, non pas de l'étude d'une seule substance, mais de deux équidistantes entre elles dans la série.

Pour en donner un exemple, je réunis les substances que j'ai étudiées en donnant la valeur des moyennes des valeurs de $\frac{MS}{T}$ trouvées pour les divers groupes, et la limite des erreurs que comporte leur emploi :

Valeur de $\frac{MS}{T}$.

1. *Alcools.*

1. Amylique de fermentation	25,30	Moyenne = 25,03
2. Hydrate d'amylène	24,91	
3. Amylique actif	24,88	

L'expérience extrême en diffère de 0,92 pour 100.

4. Butyrique normal....	26,16	Moyenne = 26^{Cal},29
5. Isobutyrique.........	26,12	
6. Isopropylique	26,50	
7. Éthylique............	26,39	

L'expérience extrême en diffère de 1,29 pour 100.

8. Allylique....................	25,63
9. Glycol	25,64
10. Alcool benzylique............	22,90

Moyenne de tous les alcools, sauf l'alcool benzylique, mais y compris le glycol = 25,72.

L'expérience extrême en diffère de 3,27 pour 100.

Comme on le voit, l'erreur qu'on commettrait en prenant pour les alcools étudiés la valeur de $\frac{MS}{T}$, représentant la moyenne de tous les nombres composant cette série, ne dépasserait pas 3,27 pour 100; si l'on sépare le groupe des alcools amyliques ainsi que celui du glycol et de l'alcool allylique, la valeur moyenne de $\frac{MS}{T}$ pourra servir pour le reste des alcools étudiés avec une précision d'un peu plus de 1 pour 100.

2. *Acétones.*

1. Méthylhexylique.......	21,29	Moyenne = 20,83
2. Dipropylique..........	20,73	
3. Diéthylique	20,90	
4. Méthylisopropylique....	20,90	
5. Méthylbutyrique.......	20,57	
6. Méthyléthylique	21,25	
7. Oxyde de mésityle......	20,93	

L'expérience extrême en diffère de 2,65 pour 100.

Dans la série des acétones on ne remarque pas la même variation progressive de $\frac{MS}{T}$ avec l'augmentation de poids moléculaire que j'ai notée pour les alcools.

La moyenne prise pour les six acétones étudiés peut être employée pour chacun d'entre eux, et l'erreur maxima qu'on commettrait dans ce cas ne serait que de 2,65 pour 100.

3. *Éthers des acides bibasique, oxalique et carbonique.*

1.	Diéthyloxalique........	21,91	
2.	Diéthylcarbonique......	21,62	Moyenne = 21,79
3.	Diméthylcarbonique....	21,85	

Le nombre extrême en diffère de 0,78 pour 100.

Pour les trois éthers d'acides bibasiques que j'ai étudiés la valeur moyenne de $\frac{MS}{T}$ diffère du nombre qui s'en éloigne le plus d'à peu près 0,78 pour 100.

Robert Schiff a étudié les chaleurs de vaporisation d'un grand nombre d'éthers, d'acides gras monobasiques et d'hydrocarbures aromatiques.

Les éthers étudiés par Robert Schiff peuvent être divisés en deux groupes.

a. Ceux dont la formule va jusqu'à $C^6H^{12}O^2$ inclusivement, pour lesquels la valeur de $\frac{MS}{T}$ varie depuis 20,8 jusqu'à 21,0.

La moyenne = 20,9 donnerait une précision de 1,5 pour 100.

b. Les éthers dont la formule va depuis $C^6H^{12}O^2$ jusqu'à $C^{10}H^{24}O^2$ inclusivement.

Pour ces substances les valeurs de $\frac{MS}{T}$ varient depuis 20,4 jusqu'à 20,9.

La moyenne = 20,65 peut servir avec une précision d'à peu près 1 pour 100.

c. Pour les hydrocarbures aromatiques, à partir du toluène jusqu'au cymène inclusivement, la valeur de $\frac{MS}{T}$ varie depuis 19,8 jusqu'à 20.

J'avais trouvé pour deux hydrocarbures gras saturés :

l'octane 20,28, le décane 19,70, nombres très voisins de ceux donnés par Schiff.

d. La benzine semble faire exception, car pour cette substance, comme on le voit par les expériences de R. Schiff et les miennes, $\frac{MS}{T}$ a une valeur plus grande $= 20,53$.

La moyenne de $\frac{MS}{T}$ pour tous les hydrocarbures étudiés par R. Schiff, y compris la benzine, est 20 avec une précision d'à peu près 3 pour 100.

Comme on le voit par ces nombres, l'expression $\frac{MS}{T}$ peut donner un moyen très précieux pour calculer du moins approximativement les chaleurs latentes de vaporisation des substances. Ostwald (*Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, vol. I, p. 356) avait déjà indiqué ce moyen en partant des valeurs trouvées pour $\frac{MS}{T}$, mais n'arrivait qu'à une précision d'à peu près 15 pour 100, notablement inférieure à celle qu'on peut obtenir en procédant comme je viens de l'indiquer.

Le troisième but que je m'étais proposé était de passer des nombres trouvés pour les chaleurs de combustion des diverses substances prises à l'état liquide, à la valeur de ces chaleurs de combustion, les substances étant prises à l'état de vapeur, c'est-à-dire ramenées à un état physique, dans lequel elles sont réellement comparables entre elles. Pour obtenir ces valeurs il faut ajouter, aux nombres trouvés pour les chaleurs de combustion, les quantités de chaleurs absorbées dans l'échauffement de la substance depuis la température ambiante jusqu'à celle de son ébullition et les chaleurs de vaporisation des substances, c'est-à-dire des nombres correspondant à peu près à ceux trouvés directement dans les expériences calorimétriques que j'ai exécutées.

Néanmoins, les valeurs de ces corrections ne concordent pas absolument avec les nombres donnés par les expériences, car ces derniers varient avec les températures d'ébullition des substances, c'est-à-dire avec les pressions barométriques et avec les températures finales du calorimètre qui se produisaient durant les expériences. Quoique ces variations soient faibles, j'ai cru utile de ne pas les négliger et de me servir, dans ce but, non pas des données directes des expériences, mais de les ramener à la valeur qu'elles auraient quand la pression est normale, c'est-à-dire de 760mm, et la température finale du calorimètre égale à 20°. Dans ce cas, comme dans celui des calculs des chaleurs latentes de vaporisation, je crois utile de citer un exemple de ce genre de calcul et je choisis, dans ce but, l'alcool propylique normal pour lequel T_{760} a été trouvé de 97°,20. Nous avons donc :

77,20° × 0,6711	= 51,81
Chaleur latente de vaporisation....	= 160,97
Total............	= 212,78

Pour 1gr de substance et pour 1 molécule en grammes : 212,78 × 60 = 12767Cal.

C'est ainsi qu'ont été calculées les corrections pour les diverses substances dont j'ai déterminé les chaleurs de combustion à l'état liquide.

J'ai composé ainsi le Tableau suivant pour les alcools de la série grasse : le glycol, l'alcool benzylique, les acétones, l'aldéhyde benzoïque et les éthers des deux acides bibasiques que j'ai étudiés et dont j'ai déterminé les chaleurs de combustion à l'état liquide.

Alcools.	Chaleur de combustion à l'état liquide.	A ajouter pour passer à l'état de vapeur.	Chaleur de combustion à l'état de vapeur.
	cal	cal	cal
1. Propylique normal	480300	12767 ou 2,66 pour 100 de la valeur trouvée pour l'état liquide.	493067
2. Isopropylique	478300	12099 ou 2,53 »	490399
3. Isobutyrique	636700	15148 ou 2,38 »	651844
4. Amylique de fermentation	793900	16909 ou 2,13 »	610809
5. Allylique	442700	12431 ou 2,81 »	455131
6. Glycol éthylénique	283300	19340 ou 6,83 »	302640
7. Alcool benzylique	894800	21777 ou 2.43 »	916500

Pour les acétones, dont j'ai également déterminé les chaleurs de combustion à l'état liquide et les chaleurs de vaporisation, on trouve :

Acétones.	Chaleur de combustion à l'état liquide.	A ajouter pour passer à l'état de vapeur.	Chaleur de combustion à l'état de vapeur.
	cal	cal	cal
1. Diéthylique	736900	11198 ou 1,59 pour 100 de la valeur trouvée pour l'état liquide.	748098
2. Dipropylique	1053900	16406 ou 1,56 »	1070306
3. Méthylhexylique	1211800	20301 ou 1,68 »	1232101
4. Oxyde de mésityle	846100	13940 ou 1,65 »	860040
5. Aldéhyde benzoïque	841700	16670 ou 1,98 »	858370

La chaleur de combustion de l'aldéhyde benzoïque a été déterminée à l'état liquide par Stohman et ses collaborateurs. (*J. für praktische Chemie*, t. XXXVI, p. 3).

Enfin, j'ai déterminé les chaleurs de combustion à l'état liquide et les chaleurs latentes de vaporisation des éthers diméthyl et diéthylcarbonique et de l'acétale.

On trouve, pour ce groupe, les valeurs suivantes :

1.	Éther diméthylcarbonique..	339700^{cal}	10779 ou 3,17 p. 100	350479^{cal}
2.	» diéthylcarbonique...	642200	14542 ou 2,26 »	656742
3.	» Acétal..............	918600	12897 ou 1,40 »	931497

Comme on le voit, pour toutes les substances que j'ai étudiées, la valeur de la correction à ajouter au nombre donnant à la chaleur de combustion à l'état liquide, pour obtenir la même valeur pour l'état gazeux, ne dépasse guère 3 pour 100 de la première; le glycol seul fait exception. Il est probable qu'il en est de même pour la glycérine et d'autres substances dont la température d'ébullition est très élevée et la chaleur de combustion relativement faible. Elles ne peuvent être calculées comme il vient d'être indiqué qu'à l'aide d'une correction assez considérable.

Sauf ces exceptions, on peut admettre comme très probable que généralement les valeurs des corrections ne dépassent pas 3 pour 100 pour la généralité des substances organiques, car les exemples cités plus haut se rapportent à quelques groupes chimiques de fonctions très diverses.

Étant donné que la plus grande précision que l'on puisse actuellement atteindre, dans les déterminations des chaleurs de combustion, ne dépasse guère 0,1 pour 100, il est évident que si nous pouvons déterminer la correction à ajouter au nombre trouvé par expérience à 3 pour 100 près de sa valeur et que cette correction atteint à peine 3,5 pour 100 de la chaleur de combustion trouvée par l'expérience, nous aurons atteint le degré de précision

regardé comme une limite extrême. Mais cette correction se compose de deux parties distinctes, dont l'une représente la chaleur latente de vaporisation de la substance, l'autre sa chaleur spécifique prise entre la température d'ébullition et la température ambiante, multipliée par cette différence de température. Nous venons de voir que le premier de ces deux facteurs peut être déterminé, pour chaque groupe de substance de même fonction chimique, à l'aide de valeurs tirées de la formule portant le nom de Traüton, ce qui nécessite la détermination de la chaleur latente de vaporisation d'une ou, au plus, de deux substances faisant partie du groupe.

Il est certainement désirable que les efforts des personnes s'occupant de Thermochimie, et spécialement de chaleur de combustion, se portent de ce côté et complètent les recherches déjà faites.

Quant à la partie de la correction dépendant de la chaleur spécifique de la substance, prise entre la température d'ébullition et la température ambiante, son importance est d'autant plus grande que la température d'ébullition de la substance étudiée est plus élevée.

Il n'existe malheureusement pas de formule générale à l'aide de laquelle on puisse calculer les chaleurs spécifiques des diverses substances comprenant un même groupe chimique et l'on est réduit à les déterminer pour chaque cas spécial par l'expérience directe.

Heureusement que ce genre d'expériences ne présente pas de très grandes difficultés, du moins pour les substances dont le point d'ébullition ne dépasse pas 150° à peu près, si l'on y applique la méthode qui m'a servi dans ces recherches et qui a été indiquée au commencement de ce Mémoire; elles sont, dans tous les cas, bien plus faciles à exécuter que les déterminations des chaleurs latentes de vaporisation.

Toutes ces considérations ne se rapportent qu'aux sub-

stances liquides distillant sans décomposition. Pour les substances solides, le problème se complique, car, dans ce cas, il faudrait connaître, en plus, les chaleurs latentes de fusion.

THÉORIE DES DÉFORMATIONS PERMANENTES DES MÉTAUX INDUSTRIELS;

PAR M. M. BRILLOUIN.

PREMIER MÉMOIRE.

1. L'examen micrographique, aussi bien que la simple connaissance des procédés métallurgiques, montre que tous les métaux industriels ont une structure compliquée. Le métal pur et les derniers restes du fondant et des impuretés sont enchevêtrés, non pas comme un mélange intime ou une dissolution, mais comme deux réseaux spongieux qui se pénètrent. La théorie des déformations d'un tel système ne pourrait être faite complètement qu'après analyse micrographique complète, et connaissance indépendante des propriétés de chacune des matières constituantes. Il semble malheureusement à peu près impossible d'étudier le métal absolument pur et l'on ne peut en connaître les propriétés que par l'intermédiaire des meilleurs métaux industriels. Encore faut-il, pour cela, savoir comment on doit interpréter les expériences. C'est ce que je me propose de discuter ici en commençant par quelques indications générales et traitant ensuite quelques cas très simples, à titre d'exemples.

Ce premier Mémoire est consacré aux déformations produites lentement, dans lesquelles on croit souvent réaliser un état d'équilibre.

2. Considérons un corps formé de grains cristallins

isolés, très petits, empâtés dans un réseau à peu près continu de matière très visqueuse. Supposons les grains cristallins absolument dépourvus de viscosité et le ciment visqueux absolument dépourvu d'élasticité. Avec une pareille structure, les forces que subissent les grains sont entièrement transmises par le ciment visqueux; la déformation se compose de la déformation des cristaux augmentée de la déformation du réseau visqueux. Or, sous l'action de forces inégales dans diverses directions, la distribution de la matière visqueuse change; elle est chassée des régions où elle est plus pressée vers les régions les moins pressées, et ce transport tend à diminuer les inégalités, soit de déformations, soit de forces.

D'ailleurs, dans un corps qui n'a jamais été soumis qu'à des pressions hydrostatiques, la répartition de la matière visqueuse ne change aucunement; les phénomènes de viscosité n'apparaissent presque pas.

Occupons-nous d'abord des *déformations homogènes*, identiques dans chaque petit volume de quelques millièmes de millimètre cube. Adoptons la loi de Hooke pour l'élasticité, et la loi linéaire pour la viscosité. Soit X la force agissante par unité de surface (défalcation faite de toute pression hydrostatique). La grandeur géométrique x, dont on étudie les variations sous l'action de la force X correspondante (telle que le travail soit $X\,dx$), est la somme de n termes provenant des éléments cristallins et de n termes provenant des joints intermédiaires. La déformation totale δx_1 des n éléments cristallins est

$$\delta x_1 = x_1 \frac{X}{E},$$

en appelant E le coefficient d'élasticité du métal pour la déformation étudiée.

Pour chaque joint, l'écoulement du ciment visqueux, très lent, peut être étudié sans tenir compte de l'inertie.

On a alors, en supposant intégrées les équations ordinaires des fluides visqueux, pour la forme actuelle du réseau,

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{x_2}{n}\right) = \frac{X}{\mu} F\left(\frac{x_2}{n}\right),$$

F étant une fonction de la variable $\frac{x_2}{n}$, qu'on peut calculer facilement dans quelques cas simples.

Cette équation elle-même peut être intégrée, puis résolue par rapport à x_2; elle donnera un résultat de la forme

$$\delta x_2 = n\,\Phi\left(\frac{1}{\mu}\int_0^t X\,dt + \frac{A}{\mu}\right) - n\,\Phi\left(\frac{A}{\mu}\right);$$

A est une constante d'intégration.

On a donc pour la déformation totale

$$\delta x = \delta x_1 + \delta x_2 = (x - x_2)\frac{X}{E} + n\,\Phi\left(\frac{A + I}{\mu}\right) - n\,\Phi\left(\frac{A}{\mu}\right)$$

en posant

$$I = \int_0^t X\,dt.$$

La déformation actuelle δx *dépend de la force actuelle* X *et de l'impulsion totale* I. *L'accroissement* $\frac{d(\delta x)}{dX}$ *peut prendre, pour la même déformation* δx *et la même force* X, *une infinité de valeurs différentes, qu'on obtient en changeant soit la vitesse de déformation* $\frac{d\,\delta x}{dt}$, *soit l'impulsion* I, *par des arrêts prolongés sous charges positives ou négatives, ou par des chocs.*

Ce caractère bien connu n'avait encore été rencontré dans aucune théorie.

3. L'influence du ciment visqueux se traduit par un terme Φ qui dépend de l'impulsion totale I subie depuis l'origine des déformations et de l'état initial. Je dis que, même dans un métal d'une remarquable pureté, ce ciment

visqueux peut jouer un rôle considérable. Si le métal contient seulement trois millièmes de ciment, la somme des épaisseurs des joints rencontrés par une droite d'orientation quelconque est un millième de la longueur totale. Or, les physiciens n'observent guère, comme déformations élastiques uniformes, non localisées, de dilatations supérieures à un millième. Si donc le progrès de l'écoulement du ciment visqueux réduit à moitié l'épaisseur d'un joint ou la double, il en résultera une déformation permanente de même ordre au moins que les déformations élastiques simultanées.

Lorsque la durée d'application de la force X croît indéfiniment, ou, plus exactement, lorsque l'impulsion I augmente indéfiniment, l'écoulement du ciment visqueux dans les joints amincis devient de plus en plus lent. La valeur absolue de la fonction Φ croît indéfiniment et sans oscillations, mais elle a deux limites évidentes : le mouvement s'arrête asymptotiquement lorsque certains joints sont complètement aplatis ; l'épaisseur du joint caractérisé par x_2 est comprise entre deux limites : o pour $x_2 = 0$, et une certaine valeur maximum pour une valeur finie et petite de x_2, lorsque tout le ciment, chassé des autres joints, est venu se rassembler dans celui-ci.

Les deux limites peuvent d'ailleurs n'être pas symétriques. Ainsi, dans un corps qui vient d'être complètement recuit, l'épaisseur moyenne de tous les joints doit être la même, quelle que soit leur orientation. Ce corps, taillé en prisme, est soumis à la traction simple; tous les joints transversaux augmentent aux dépens des joints longitudinaux; par réunion de tout le ciment visqueux dans les joints transversaux l'épaisseur de ceux-ci peut tripler; au contraire, par compression simple, cette épaisseur ne peut que tomber à zéro; l'une des limites est deux fois plus éloignée que l'autre du recuit parfait.

4. A partir du moment où certains joints sont complè-

tement aplatis, la déformation de l'ensemble du corps ne peut plus rester homogène; de très petits défauts d'homogénéité qui rendent inégale la fermeture des joints, ou des différences créées par le voisinage immédiat de la surface libre, changent énormément la distribution des déformations du ciment; ces considérations rendent compte de toutes les propriétés des grandes déformations observées dans les essais industriels, et des lois de la rupture. Ces lois ne sont à aucun degré des lois de matière homogène; ce sont des lois de structure, comme je le montrerai plus tard.

L'influence de la finesse du grain est également représentée par le nombre *n*. Mais je ne veux parler dans ce premier Mémoire que des caractères les plus généraux de la loi de déformation à laquelle les considérations de structure m'ont conduit.

5. On sait depuis longtemps que la répétition d'une même série cyclique de déformations donne au corps des propriétés fixes pour ce cycle, mais que tout changement de cycle, même minime, exige un certain nombre de répétitions avant d'obtenir de nouveau la fixité. Enfin, les cycles décrits lentement, les cycles appelés *statiques*, semblent beaucoup moins fixes que les cycles dus à des oscillations entretenues ou dynamiques. M. Bouasse [1] a dû s'astreindre à une technique minutieuse, pour obtenir cette fixité. De toutes ces difficultés la loi précédente rend compte très facilement.

1° *Il faut absolument éviter les chocs.* — Tout choc est un changement brusque et inconnu de $\int X\,dt$, et par conséquent de Φ; on croit produire une déformation représentée par une courbe continue, en réalité on passe sans s'en douter d'un arc à une autre, sur la même courbe, sans noter les intermédiaires. Dans les expériences de

---

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1897.

Wertheim, en particulier, l'influence de chocs innombrables est manifeste.

2° La *durée des arrêts sous charge doit être strictement définie,* avec d'autant plus de précision que les déformations sont opérées plus vite. Il ne suffit pas d'attendre sous charge jusqu'à ce qu'un équilibre quasi permanent soit atteint; il faut en fixer la durée. Toute variation de cette durée transporte la courbe de déformation à peu près parallèlement, en changeant la valeur de Φ.

Cette règle ne paraît avoir été pratiquée dans toute sa rigueur par aucun observateur, sauf par M. Bouasse.

3° On peut fixer du premier coup un cycle quelconque; pour cela, il suffit de régler les arrêts de telle sorte que la valeur de $\int X\,dt$ redevienne la même, en même temps que la force X et la déformation x.

Le plus ordinairement, le cycle se fixe par répétition et se raidit, parce que $\int X\,dt$ croît à chaque cycle, et que la fonction Φ devient lentement variable pour de grandes valeurs de $\int X\,dt$, sans pourtant devenir jamais constante. Les petites irrégularités des arrêts ou des vitesses perdent alors de leur importance. Mais tous les observateurs sont d'accord pour traiter les premiers parcours statiques comme en partie arbitraires et inutilisables. C'est qu'en général tout a été défini sauf l'influence du temps; seules les expériences de M. Bouasse sont entièrement définies à ce point de vue. Dans les expériences d'oscillations libres toutes les oscillations depuis la première sont entièrement définies, mais c'est la discussion qui en est difficile.

6. On sait qu'on ramène à l'état initial, sans recuire, par une série de déformations cycliques d'amplitude décroissante, telles que les oscillations naturelles amorties; si une seule opération ne suffit pas, on n'a qu'à réitérer. On part d'une certaine valeur de $\int X\,dt$. Par les oscillations spontanées amorties, $\int X\,dt$ change toujours dans le même sens, à chaque période; si donc on a lancé l'oscilla-

tion dans un sens convenable, on peut diminuer la valeur de $\int X\,dt$ à volonté. Toutefois, pour revenir à l'état initial sans le dépasser, il faut régler l'amplitude initiale, ou arrêter, *sans choc*, au bon moment. La règle véritable n'est pas tout à fait aussi simple que le ferait croire la recette pratique. A titre d'exemple, supposons que la force soit de la forme

$$X = A\,\varepsilon^{-\alpha t}\sin\beta t\,;$$

on aura

$$\int_0^\infty X\,dt = \frac{\beta}{\alpha^2+\beta^2}A.$$

Quand l'amortissement est faible, le gain d'impulsion est sensiblement $\frac{A}{\beta}$ ou $\frac{AT}{2\pi}$; d'où la règle suivante :

Pour ramener le corps à l'état initial après lui avoir communiqué une impulsion totale I, *il faut le faire osciller librement une fois à partir de la force maximum* $\frac{-2\pi}{T}$ I, *ou n fois à partir de la force* $\frac{-2\pi}{T}\frac{I}{n}$, *en laissant chaque fois les oscillations s'amortir d'elles-mêmes.*

On peut obtenir le même résultat par des chocs mesurés, dont l'impulsion totale soit égale et de signe contraire à l'impulsion communiquée antérieurement au corps.

Tout le monde connaît cette influence des chocs; mais tantôt on la regarde comme favorable (par mobilité des molécules, dit-on), tantôt comme nuisible (par grandes déformations locales, dit-on), faute d'avoir fait attention à la double condition de grandeur et de signe ([1]).

7. *Écrouissage. Recuit.* — On désigne sous ces deux

([1]) Cette double influence est bien connue en Magnétisme, mais je me réserve d'y revenir ailleurs.

noms des propriétés opposées qu'on obtient par des moyens variés; je ne parlerai ici que des transformations à température constante.

La fonction Φ étant d'abord rapidement croissante, puis très lentement, tout procédé par lequel on accumule des impulsions ($\int X\,dt$) dans un corps rapproche ses propriétés de celles du corps élastique seul, et diminue le rôle du corps visqueux, *pour le type de déformations étudiées; le corps est écroui*. Le procédé le plus simple consiste à laisser le corps sous charge pendant très longtemps : c'est l'écrouissage spontané.

Il importe de remarquer que l'écrouissage ainsi obtenu se rapporte au type de déformation qui l'a produit. Il faudrait discuter chaque cas particulier pour savoir si le corps est écroui ou recuit pour un autre type de déformation, et dans quelle mesure.

Sous charge de signe contraire, un corps revient à son état initial, et se recuit ([1]) à température constante.

Un autre procédé consiste à exercer pendant un temps court des actions intenses : passage au laminoir, passage à la filière, martelage; dans le passage au laminoir ou à la filière, la matière a subi à la fois une pression transversale intense P, et une traction énergique N; elle est écrouie à peu près comme elle l'aurait été par une traction $N + P$ (laminoir) ou par un traction $N + 2P$ (filière) agissant pendant le même temps. Dans le martelage, chaque choc transversal écrouit à peu près comme ferait une traction unique de même impulsion que le choc.

Définition du recuit. — Pour un même métal à divers degrés de recuit, la fonction Φ est la même. Par rapport à

([1]) On parle souvent aussi du recuit spontané sans charge. C'est un phénomène qui ne se produit pas dans les déformations homogènes, mais qui se produit spontanément lorsque la déformation a été très hétérogène; nous l'étudierons dans un autre Mémoire.

un état type, défini par une technique précise, on pourra définir les divers états de recuit ou d'écrouissage par la constante A, c'est-à-dire par les déplacements négatifs ou positifs de l'origine des impulsions, qui, joints à un déplacement convenable de l'origine des Φ, permettront de superposer exactement toutes ces courbes.

8. *Les essais industriels des laboratoires mécaniques.* — Ces essais ont généralement le double défaut d'être effectués trop vite, et à vitesse variable par sauts. Quand les grands efforts sont commandés à la main, et les déformations lues, en prenant son temps, avec d'excellents cathétomètres, sous prétexte de précision, la durée d'application des efforts n'est pas déterminée; elle varie d'un effort à l'autre; les résultats sont très irréguliers et, comme on a cru faire des mesures précises, on accuse le métal de tous les défauts dont on est soi-même coupable. Toutes les grandes Compagnies qui se livrent aux essais métallurgiques connaissent ces faits.

Pour la rapidité des opérations, on a presque partout remplacé les lectures micrométriques par des enregistrements plus ou moins parfaits; par ce seul changement la durée d'application des efforts a beaucoup gagné en régularité; mais, comme les élasticimètres sont réputés moins précis que les micromètres, il est resté dans l'esprit de la plupart des physiciens, et probablement aussi de quelques ingénieurs, que l'enregistreur ne révèle pas aussi bien les défauts du métal, et est un médiocre instrument parce qu'il donne des résultats réguliers.

Toutefois, la pratique des laboratoires industriels a encore fréquemment un grave défaut : même quand la marche de l'appareil est entièrement mécanique, il y a d'ordinaire pour la transmission des efforts plusieurs vitesses différentes, et après avoir rapidement appliqué les efforts faibles, quand on arrive aux efforts pour lesquels les déformations sont grandes, et qui absorbent beaucoup de

travail, on ralentit la vitesse par changement de poulie. Il y a donc, soit pour les déformations, soit pour les efforts, deux vitesses différentes, et à peu près uniformes, employées successivement. Mais à une variation brusque du taux d'accroissement de l'impulsion correspond un angle dans la courbe des efforts en fonction des déformations [éq. (2′), n° 10] [1]; les efforts croissent moins vite quand leur durée d'application augmente. Je ne serais pas étonné que le point anguleux, signalé par divers observateurs [2] (bien différent du palier incontestable de l'acier), ne soit entièrement artificiel. La régularité moyenne résulterait de la fixité du rapport des vitesses dans chaque laboratoire, et de l'habitude de faire le changement de poulie réductrice à une même phase du phénomène. Mais d'un laboratoire à l'autre les résultats changeraient.

Pour obtenir des résultats réguliers et comparables, il suffira de faire toute la mesure à vitesse constante (soit de x, soit de X), de marquer le temps sur le tracé, d'évaluer l'impulsion par intégration graphique, et d'en déduire graphiquement la fonction Φ. Les laboratoires se mettront ainsi d'accord.

9. *Propriétés générales.* — Cessant de mettre en évidence le nombre des points n et la viscosité μ, la loi que je propose pour les déformations homogènes peut être mise sous deux formes équivalentes :

$$x = kX + \Phi\left(\int_0^t X\,dt + A\right) - \Phi(A), \tag{I}$$

$$\int_0^t X\,dt = F[x - kX + \Phi(A)] - A, \tag{II}$$

---

(1) Thèse de M. Bouasse, n° XXXIX, *fig.* 14 (*Ann. de Ch. et Ph.*, 1897).

(2) Par exemple, M. Faurie regarde la courbe comme formée d'une droite et d'une hyperbole qui se coupent (*Comptes rendus*, 1893-1897).

en désignant par X la force actuelle, x la déformation actuelle et A la constante qui définit l'écrouissage ou le recuit initial. Les fonctions Φ et F sont entièrement définies par la forme et la grandeur du réseau visqueux.

Différentiant, on obtient :

$$(\text{I})' \qquad dx = k\,dX + \Phi'\left(\int_0^t X\,dt - A\right) X\,dt,$$

$$(\text{II})' \qquad X\,dt = F'[x - kX + \Phi(A)](dx - k\,dX).$$

Sous la forme (II)', on voit qu'on peut définir la variation de forme au moyen de l'état actuel et de la variation du temps. On a ainsi

$$(\text{II})'' \qquad dx = k\,dX + \frac{X}{F'[x - kX + \Phi(A)]}\,dt.$$

Le facteur de dt est celui que M. Bouasse désigne par μ; on pourra comparer les propriétés que la théorie actuelle assigne à ce facteur avec celles que l'expérience a indiquées à M. Bouasse.

Variations brusques. — L'équation (I) montre que, si l'on fait varier la force brusquement, mais sans choc, la fonction Φ ne change pas de valeur; on a donc, en comparant l'état 1 immédiatement antérieur à la variation brusque, à l'état 2 immédiatement postérieur,

$$(\text{III}) \qquad x_2 - x_1 = k(X_2 - X_1).$$

De même, si, sans produire de choc et sans changer les valeurs actuelles de la force et de la déformation, on change seulement la vitesse de déformation, l'équation (I)' montre qu'on aura

$$(\text{III})' \qquad \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_2 - \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_1 = k\left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_2 - k\left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_1.$$

10. *Technique. Mise en charge sans choc.* — L'accroissement de la déformation initiale ne dépend que du

phénomène élastique (III). Comme il est plus facile d'enlever un poids, sans choc, que de le poser de même, on comprend la pratique adoptée dans toutes les expériences statiques. *Le coefficient d'élasticité doit être mesuré par décharge.* Mais il serait aussi facile, par l'emploi d'une balance équilibrée, de mettre en charge en enlevant un poids; le résultat serait aussi bon.

Même après un repos qui a annulé $\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_1$ et $\left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_1$, la variation instantanée de déformation par variation de charge est suivie d'une variation progressive qui débute avec une vitesse finie. Cette vitesse est, pour une même impulsion, proportionnelle à X_2, et peut être déterminée en suivant les variations de la déformation sous charge constante, par application de la loi (I)′, à laquelle on peut donner la forme

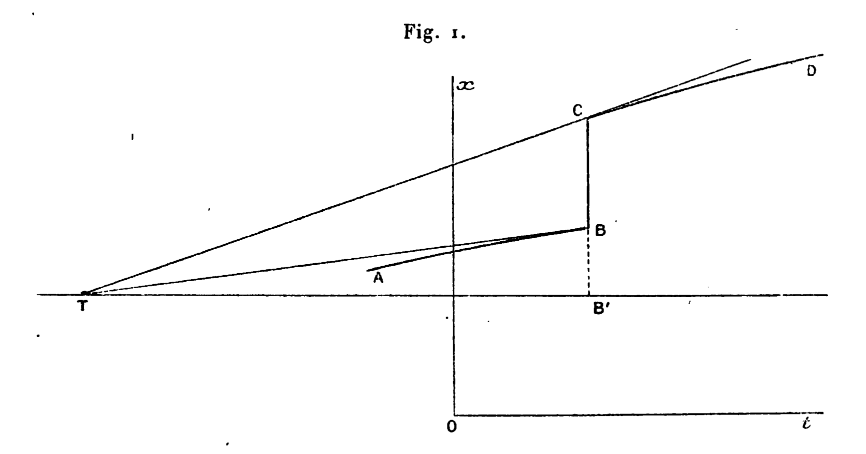
$$\frac{\partial x}{\partial t} = X_2 \Phi'(I_1 + t X_2).$$

Représentons la variation de la déformation x en fonction du temps t. Après un long repos, la forme x ne varie plus qu'avec une extrême lenteur; elle est représentée par la ligne AB sensiblement parallèle à l'axe des abscisses, dont l'inclinaison $\frac{dx}{dt}$ sous charge constante X_1, est égale à $X_1 \Phi'(I)$. Au moment de la mise en charge *sans choc*, l'augmentation brusque BC de la déformation est égale à $k(X_2 - X_1)$. Prenons sur la même ordonnée un point B′, tel que B′B soit égal à kX_1, et B′C à kX_2. Menons par ce point une parallèle à l'axe des abscisses; c'est en un point T de cette droite que se rencontrent les tangentes BT, CT aux courbes de déformation progressive, immédiatement avant et après l'accroissement de charge.

Ce point T ne dépend pas des charges X_1 et X_2, mais seulement de l'état actuel d'écrouissage du fil, par la fonction Φ'; la longueur TB′ est égale à $k : \Phi'$.

On voit ici un nouvel avantage de la méthode ordinaire de décharge partielle; pour un fil écroui, le point T est dans la position de la figure; par diminution de charge, la vitesse initiale de déformation aussitôt après la charge est moindre qu'avant la charge; on peut la négliger sans grande erreur, comme on fait d'ordinaire; il serait facile de faire la correction correspondante et cela vaudrait mieux; car, par suite de l'inertie du mécanisme qui trans-

Fig. 1.



met la force, des oscillations, même rapidement amorties, prennent inévitablement naissance au moment du changement de charge, et plusieurs secondes s'écoulent avant que la lecture soit devenue possible. Il faudrait même, pour bien faire, tenir compte de la petite variation d'impulsion, et du changement de Φ' qui en résulte, par suite des oscillations amorties (n° 6).

Le coefficient d'élasticité est défini par la variation brusque de la déformation produite sans choc. C'est la valeur initiale *de la diminution ou de l'accroissement de déformation qu'il faut déterminer lorsqu'on veut mesurer le coefficient d'élasticité du métal.*

Cette définition est précisément celle à laquelle se sont trouvés conduits par la discussion de leurs observations les expérimentateurs qui ont étudié les métaux; c'est l'opposé de celle à laquelle conduirait la théorie des retards d'élasticité.

La détermination de la valeur initiale de la déformation n'est facile que si la fonction Φ varie très lentement; *il faut donc préparer le fil en le soumettant pendant longtemps à un effort considérable, de manière à accumuler une grande impulsion totale* I. On reconnaît la technique de tous ceux qui ont obtenu des résultats réguliers par les méthodes statiques, et en particulier de M. Tomlinson, qui préparait ses fils, pour la mesure du module d'Young, en les laissant pendant plusieurs jours sous charge égale à moitié ou aux deux tiers de la charge de rupture (*Ph. Tr.*, 1883).

11. Je prendrai mes exemples dans ce Mémoire de M. Tomlinson, qui rapporte une série d'expériences de traction d'un fil de fer de $0^{mm},62$ de diamètre, et de 8^{m} environ de longueur. Le plateau qui reste constamment suspendu au fil pèse 2^{kg}. Les allongements permanents entre les diverses expériences sont indiqués approximativement; on peut les regarder comme donnant une indication approchée de la valeur de la fonction Φ au début de l'expérience; il ne faut pas oublier toutefois que le dispositif de Tomlinson donne la différence des allongements de deux fils de même nature, l'un soumis à la charge variable, l'autre soumis à une charge constante considérable pendant très longtemps; rien ne prouve que ce dernier conserve une longueur invariable pendant plusieurs jours.

Le Tableau suivant est la reproduction du Tableau de M. Tomlinson :

Numéro de l'expérience.	Variation de longueur par décharge (en demi-mill.)	Décharge en kilogr.	Diminution de longueur pour 4^{kg} rapportée à la section primitive.	Diminution moyenne pour 4^{kg}.
I. (All. perm. 240 div.).	7,95	4	7,95	8,04
	16,10	8	8,05	
	24,35	12	8,12	
II. (Augmentation de l'all. perm. 688 div.).	8,16	4	8,16	8,41
	16,81	8	8,41	
	26,01	12	8,67	
III. (Augmentation de l'all. perm. 236 div.).	8,11	4	8,11	8,38
	16,70	8	8,35	
	26,05	12	8,68	
IV. (Deux jours de repos sans aucune charge. Pas de raccourciss. perm.).	7,85	4	7,85	7,84
	15,66	8	7,83	
	23,56	12	7,85	

Dans ces expériences, les poids étaient posés et enlevés à la main; il n'y a donc pas à s'étonner des différences d'une expérience à l'autre. Je ne trouve aucune indication de température, et il est probable que la fonction Φ dépend beaucoup de la température par l'intermédiaire du coefficient de viscosité μ.

12. Nous allons voir que ces expériences sont incomparablement meilleures qu'elles ne semblent, et qu'elles donnent des valeurs initiales identiques au lieu de valeurs moyennes différentes.

Les nombres de l'avant-dernière colonne sont en effet exactement représentés par les formules suivantes :

I............	$7{,}82 + 0{,}145\,n - 0{,}015\,n^2$
II............	$7{,}92 + 0{,}235\,n + 0{,}005\,n^2$
III............	$7{,}96 + 0{,}105\,n + 0{,}045\,n^2$
IV............	$7{,}84$
Moyenne......	$7{,}885$

$(n = 1, 2, 3)$.

Au lieu d'un écart de 1:14 entre les valeurs extrêmes des moyennes de Tomlinson, il ne reste entre les valeurs extrêmes du début que 1:56.

Il y a mieux; au lieu de chercher à représenter exactement par une formule les trois valeurs de chaque série, malgré leurs incertitudes, on cherche la formule linéaire qui les représente le mieux, on trouve

I	$7,87+0,085\,n$
II	$7,90+0,255\,n$
III	$7,81+0,285\,n$
IV	$7,84$
Moyenne	$7,855$

Il est clair que la règle de calcul qu'indique la théorie nouvelle fournit une valeur initiale aussi constante que l'imperfection de la technique permettait de l'espérer.

Même avec l'aluminium (exp. VII), qui continue à s'allonger pendant vingt-quatre heures, les observations de Tomlinson relatives à l'allongement sous charge constante, malgré leur peu de régularité, rendent tout à fait vraisemblable l'identité des valeurs initiales des allongements et raccourcissements pour une même variation de charge, bien que les valeurs observées après une ou deux minutes soient très différentes.

13. *Déformations consécutives à l'arrêt.* — Ayant déformé le fil progressivement, arrêtons-le instantanément sans choc et observons les modifications consécutives de la force (technique de M. Bouasse, thèse sur la torsion). Nous aurons

$$x_1 = x_2, \qquad \frac{\partial x_2}{\partial t} = 0.$$

Posons

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} = \frac{\delta X_1}{\delta x_1}\frac{\partial x_1}{\partial t}.$$

Nous aurons, pour les équations (1′), (2′),

$$X_1 = X_2, \qquad \frac{\partial x_1}{\partial t} = k\left(\frac{\delta X_1}{\delta x_1}\frac{\partial x_1}{\partial t} - \frac{\partial X_2}{\partial t}\right);$$

d'où

$$-\frac{\partial X_2}{\partial t}=\frac{\partial x_1}{\partial t}\left(\frac{1}{k}-\frac{\delta X_1}{\delta x_1}\right).$$

C'est précisément la loi découverte par M. Bouasse : la vitesse initiale de perte de couple, sous forme constante, est proportionnelle à la vitesse de déformation au moment de l'arrêt $\frac{\partial x_1}{\partial t}$ (constante pendant toute la déformation antérieure dans les expériences de M. Bouasse), et à la différence $\frac{1}{k}-\frac{\delta X_1}{\delta x_1}$ ($\Gamma-\gamma$ des notations de M. Bouasse).

Pour des ciments très visqueux, on ne peut douter que la fonction Φ ne tende vers une limite, et que, pour de grandes valeurs de l'impulsion, la valeur de Φ' ne devienne très petite. C'est ce qui arrivera à la fin d'un arrêt prolongé, et ce qu'on constatera, d'après l'équation (2), n° 10, par l'extrême lenteur de l'accroissement de la longueur x pendant longtemps, sous charge constante, ou de la perte de charge X sous longueur constante. Si l'on recommence à déformer alors rapidement, l'équation (2) donnera, pour les premiers instants de la déformation

$$\frac{\partial x}{\partial t}=k\frac{\partial X}{\partial t}.$$

C'est encore la loi nettement constatée par M. Bouasse pour les retours (diminution de la déformation) après un long temps d'arrêt. L'équation précédente indique qu'il n'y aurait aucune différence entre l'augmentation et la diminution de déformation. S'il règne à ce sujet un préjugé, c'est qu'on n'a pas l'habitude d'attendre pour produire l'augmentation de déformation.

Après un long temps d'arrêt, une petite déformation positive ou négative, effectuée rapidement sans choc, est purement élastique.

14. Supposons que le fil soit déjà assez fortement écroui

au moment de l'arrêt; on pourra, pour un temps assez long, compté à partir de l'arrêt, se contenter du développement suivant de Φ

$$\Phi = \varphi_0 + \varphi_1 \mathrm{I}.$$

L'équation qui donne la force $\frac{\partial \mathrm{I}}{\partial t}$ à partir de l'arrêt est donc, pour les premiers instants,

$$(4) \qquad k\frac{\partial \mathrm{I}}{\partial t} + \varphi_0 - x_1 + \varphi_1 \mathrm{I} = 0,$$

le coefficient φ_1 est positif et petit dès que le fil est un peu écroui. On en tire

$$\mathrm{I} = \frac{\varphi_0 - x_1}{\varphi_1}\left(\varepsilon^{-\frac{\varphi_1 t}{k}} - 1\right),$$

$$\mathrm{X} = \frac{\partial \mathrm{I}}{\partial t} = -\frac{\varphi_0 - x_1}{k}\varepsilon^{-\frac{\varphi_1 t}{k}},$$

$$\frac{\partial \mathrm{X}}{\partial t} = +\varphi_1 \frac{\varphi_0 - x_1}{k^2}\varepsilon^{-\frac{\varphi_1 t}{k}}.$$

La perte de force

$$\mathrm{X}_1 - \mathrm{X} = -\frac{\varphi_0 - x_1}{k}\left(1 - \varepsilon^{-\frac{\varphi_1 t}{k}}\right)$$

varie constamment dans le même sens, du moins, tant que l'expression simplifiée de Φ est suffisamment approchée.

Les constantes de cette formule sont complètement définies par le point d'arrêt, puisqu'on a, en appelant X_1 la force au moment de l'arrêt,

$$\mathrm{X}_1 = -\frac{\varphi_0 - x_1}{k},$$

et, d'après le n° 12,

$$-\frac{\varphi_1}{k}\frac{\varphi_0 - x_1}{k} = \frac{\partial x_1}{\partial t}\left(\frac{1}{k} - \frac{\delta \mathrm{X}_1}{\delta x_1}\right);$$

d'où

$$\frac{\varphi_1}{k} = \frac{1}{\mathrm{X}_1}\frac{\partial x_1}{\partial t}\left(\frac{1}{k} - \frac{\delta \mathrm{X}_1}{\delta x_1}\right).$$

On a donc, pour le début de la perte,

$$\text{perte} = X_1 - X = X_1\left[1 - \varepsilon^{-t\frac{1}{X_1}\frac{\partial x_1}{\partial t}\left(\frac{1}{k} - \frac{\delta X_1}{\delta x_1}\right)}\right].$$

Si cette expression restait indéfiniment valable, il y aurait toujours retour à la force nulle pour un certain degré fini d'écrouissage.

15. *Arrét prolongé.* — Pour un arrêt de plusieurs minutes et surtout de plusieurs heures, on sait que l'approximation du numéro précédent est insuffisante. On peut penser que la fonction Φ, qui tend asymptotiquement vers une limite finie, a une allure exponentielle sur un très long parcours; posons donc

$$\Phi = \varphi_0 - \varphi_1(\varepsilon^{-mI} - 1),$$

en appelant m et φ_1 deux constantes positives; φ_0 est la valeur, positive ou négative, de la fonction Φ au début de l'arrêt ($I = 0$); $\varphi_0 + \varphi_1$ est la valeur limite. L'équation qu'il faut intégrer lorsque la déformation est constante est

$$k\frac{\partial I}{\partial t} - x_1 + \varphi_0 + \varphi_1 - \varphi_1\varepsilon^{-mI} = 0,$$

avec les conditions initiales

$$I = 0, \qquad X_1 = \left(\frac{\partial I}{\partial t}\right)_0 = \frac{x_1 - \varphi_0}{k}.$$

La valeur limite de la force X_∞, lorsque I croît indéfiniment, $(x_1 - \varphi_0 - \varphi_1)k^{-1}$, peut être positive ou négative.

Posons

$$J = \varepsilon^{-mI} = \frac{\varphi_0 + \varphi_1 - \Phi}{\varphi_1}, \qquad \frac{\partial J}{\partial t} = -m\frac{\partial I}{\partial t}J;$$

l'équation devient

$$\frac{\partial J}{\partial t} = \frac{m}{k}J(\varphi_0 + \varphi_1 - x_1 - \varphi_1 J)$$

et a pour intégrale, satisfaisant à la condition initiale,

$$J = \frac{\varphi_0 + \varphi_1 - x_1}{\varphi_1} \frac{1}{1 + \frac{\varphi_0 - x_1}{\varphi_1}\varepsilon^{-\frac{m}{k}(\varphi_0+\varphi_1-x_1)t}}$$

et donne en fonction du temps, à forme constante,

$$\Phi = \frac{\varphi_1 x_1 - (\varphi_0 + \varphi_1)(x_1 - \varphi_0)\varepsilon^{-\frac{m}{k}(\varphi_0+\varphi_1-x_1)t}}{\varphi_1 - (x_1 - \varphi_0)\varepsilon^{-\frac{m}{k}(\varphi_0+\varphi_1-x_1)t}},$$

ou, en mettant en évidence X_1 et X_∞ au lieu de φ_1 et φ_0,

$$\Phi = \frac{x_1(X_1 - X_\infty) - X_1(x_1 - kX_\infty)\varepsilon^{+mX_\infty t}}{(X_1 - X_\infty) - X_1\varepsilon^{mX_\infty t}}.$$

16. Ce résultat n'est évidemment acceptable que pour un temps limité, tel que la fonction Φ reste au moins positive, sans quoi la forme adoptée pour en représenter l'allure deviendrait absurde.

1° Si X_∞ est négatif, ni le dénominateur ni le numérateur de Φ ne peuvent changer de signe pour des valeurs positives quelconques du temps. Φ tend donc vers la limite finie positive x_1, et la force X vers zéro lorsque le temps croît indéfiniment.

2° Si X_∞ est positif, l'exponentielle est croissante; ni le dénominateur, ni le numérateur ne peuvent s'annuler, Φ tend vers sa valeur limite $\varphi_1 + \varphi_0$ pour un temps infini; la force tend vers la limite positive X_∞ plus petite que X_1.

On voit que l'existence d'une limite pour la fonction Φ change le caractère de la perte de charge. Suivant la grandeur de la déformation à l'arrêt, il peut y avoir retour à la force nulle, avec écrouissage incomplet, ou, au contraire, arrêt et conservation d'une force permanente, avec écrouissage complet.

Avec les mêmes notations, on a pour la perte de force

$$p = X_1 - X = X_1(X_1 - X_\infty)\frac{1 - \varepsilon^{mX_\infty t}}{X_1 - X_\infty - X_1\varepsilon^{mX_\infty t}}.$$

La vitesse initiale de perte est $m X_1 (X_1 - X_\infty)$; elle est liée à la vitesse de déformation immédiatement antérieure à l'arrêt par la règle du n° 12.

L'accélération initiale de perte est

$$-m X_1 (X_1 - X_\infty)(2 X_1 - X_\infty).$$

La vitesse de perte, à une époque quelconque, est

$$\frac{\partial p}{\partial t} = m X_1 (X_1 - X_\infty) \left(\frac{X_\infty}{X_1 - X_\infty - X_1 \varepsilon^{m X_\infty t}} \right)^2 \varepsilon^{m X_\infty t}.$$

Pour un temps très long, cette vitesse tend vers

$$m X_1 \frac{X_\infty^2}{X_1 - X_\infty} \varepsilon^{m X_\infty t} \left(1 + 2 \frac{X_1}{X_1 - X_\infty} \varepsilon^{m X_\infty t} + \ldots \right)$$

si X_∞ est négatif.

Si X_∞ est positif la vitesse de perte limite est

$$m (X_1 - X_\infty) \frac{X_\infty^2}{X_1} \varepsilon^{-m X_\infty t} \left(1 + 2 \frac{X_1 - X_\infty}{X_1} \varepsilon^{-m X_\infty t} + \ldots \right)$$

Cette loi particulière de perte de force n'est d'ailleurs utilisable, en pratique, que pour un temps limité; son principal avantage est de mettre en évidence les deux types distincts qu'on peut rencontrer. Nous trouverons (dans le troisième Mémoire) une loi algébrique comme type théorique le plus simple de fonction Φ.

17. *Loi d'une déformation produite à vitesse constante.* — Dans l'équation générale, faisons $x = at$, et comptons les impulsions à partir de $t = 0$,

$$at - k \frac{\partial I}{\partial t} - \Phi(I) - \Phi(0) = 0.$$

Pour un intervalle de temps assez petit, supposons que la fonction Φ soit linéaire; si la force est nulle au début, l'équation devient

$$(1) \qquad at - k \frac{\partial I}{\partial t} \varphi I = 0,$$

qui, par intégration, donne

$$I = -\frac{a}{\varphi}\left(\frac{k}{\varphi} + t - \varepsilon^{\frac{\varphi t}{k}}\right),$$

et en mettant x en évidence au lieu de t

$$X = -\frac{a}{\varphi}\left(1 - \varepsilon^{\frac{\varphi x}{ka}}\right) \qquad \text{ou} \qquad x = k\frac{a}{\varphi}\log\text{nép}\left(1 + \frac{\varphi X}{a}\right).$$

Cette équation nous donne bien l'allure du début des courbes; elle montre bien aussi l'influence de la vitesse d'application de la charge sur la courbure à l'origine de la courbe en x, X, mais non sur la tangente. Les coefficients d'élasticité apparents déduits d'une déformation finie sont d'autant plus petits que la déformation est plus grande, qu'elle est produite plus lentement, que le fil est moins écroui. Le véritable coefficient d'élasticité est fourni par la tangente à l'origine.

18. *Si l'on prend pour coordonnées, au lieu de* x *et* X, *les quantités* $\frac{\varphi x}{ka}$ et $\frac{\varphi X}{a}$, *le début de la courbe de déformation est le même pour tous les fils.*

Cette loi a été découverte par M. Bouasse sur la torsion des fils de platine, sous une forme plus générale encore (*Comptes rendus*, février 1897).

Si l'on part d'un état déjà déformé, on a

$$x_0 = kX_0 + \Phi(I_0)$$

et

$$x = kX + \Phi(I);$$

d'où, par différence,

$$x - x_0 = k(X - X_0) + \Phi(I) - \Phi(I_0).$$

Pour un intervalle dans lequel la fonction Φ croît linéairement, on pourra poser

$$\Phi(I) - \Phi(I_0) = \varphi(I - I_0),$$

de sorte que, en comptant toutes les quantités $x - x_0$, $X - X_0$, $I - I_0$, à partir d'un état initial quelconque, l'équation reprend la forme déjà étudiée (n° 17) et fournit des intégrales de même forme; mais la valeur de φ peut être sensiblement différente de la valeur initiale, si I_0 est très grand. C'est ce coefficient de réduction, φ, variable de 1 à 10 et davantage, pour un même fil écroui et recuit, que M. Bouasse propose pour définir la *mollesse* du fil.

19. *Cycles à vitesse constante avec arrêts.* — Supposons qu'on décrive, à la vitesse a, une transformation depuis la force o jusqu'à la force X_1, on aura au moment de l'arrêt

$$x_1 = \frac{ka}{\varphi} \log \text{nép} \left(1 + \frac{\varphi X_1}{a} \right)$$

et, pendant l'arrêt (n° 13),

$$X = X_1 \varepsilon^{-\frac{\varphi(t-t_1)}{k}}, \qquad I = I_1 + \frac{k}{\varphi} X_1 \left[1 - \varepsilon^{-\frac{\varphi}{k}(t-t_1)} \right].$$

Soit τ la durée fixe de l'arrêt; posons

$$\varepsilon^{-\frac{\varphi\tau}{k}} = h.$$

Si la fonction Φ est linéaire pendant toute la durée de l'expérience, le facteur de réduction h de la force, pendant l'arrêt de durée constante, est aussi fixe et indépendant de la force X_1. Dans les expériences où l'arrêt est long par rapport à la durée de la déformation, le coefficient de réduction h a une valeur un peu différente, et d'autant plus grande que l'écrouissage progressif a rendu φ plus petit au moment de l'arrêt considéré.

On repart donc avec la force hX_1, la déformation x_1 et le coefficient φ_1 qui correspond à peu près à la valeur $(x_1 - kX_1 h)\varphi^{-1}$. Comptons les forces et les déformations à partir de ce nouvel état, en donnant à la déformation la

vitesse $-a$, la courbe de déformation

$$x - x_1 = -\frac{ka}{\varphi_1}\operatorname{lognép}\left(1 + \varphi_1 \frac{kX_1 - X}{a}\right)$$

serait superposable, par translation et rotation de 180°, à la première, si le coefficient φ_1 était le même. Le coefficient φ_1 ayant diminué, elle est moins courbée.

On s'arrête à la force X_2, on attend, et l'on revient à la force X_1. Puis on recommence.

L'allure des cycles dépend principalement du mode d'accroissement de la fonction Φ, que nous caractérisons par la succession des valeurs des coefficients φ, φ_1, φ_2, ... qui conviennent à chaque parcours.

Pour des parcours d'amplitudes fixes, avec des arrêts constants, l'impulsion I croît constamment, tant que la force est positive, et atteint son maximum au moment où la force change de signe.

20. *Discussion géométrique.* — Prenons toujours comme abscisses les déformations, comme ordonnées les forces. D'après la loi que je propose, on revient à la même impulsion I, au même écrouissage, lorsqu'on traverse la même droite $x - kX = \text{const}$. *Les droites d'inclinaison k sont les lignes d'égal écrouissage; les fonctions* Φ, Φ', F, F', X [éq. (I) à (II)'', n° 9] *y reprennent la même valeur.*

Cette règle est générale.

La distribution des pentes $\delta x : \delta X$, le long d'une ligne d'égale impulsion, est donnée par l'équation (II''), n° 9, qu'on peut mettre sous la forme

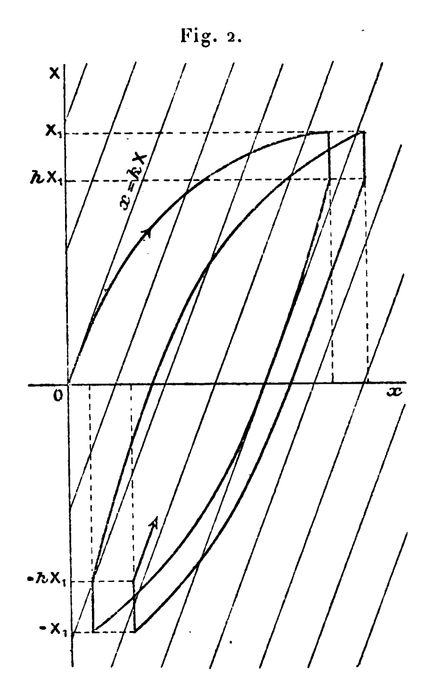
$$\delta x = \delta X\left(k + \frac{1}{F'[x - kX + \Phi(A)]}\,\frac{X}{\frac{\delta X}{\delta t}}\right);$$

l'écart, par rapport à la pente k, est proportionnel à la force X et en raison inverse de la vitesse de variation de la force $\frac{\partial X}{\partial t}$.

Comme l'impulsion passe par un maximum quand on traverse la ligne de force nulle, tous les parcours ont rigoureusement la même pente k, pour les très petites forces, quelle que soit la déformation permanente,

Dans un retour rapide à la force nulle, après un long arrêt sous force constante, l'accroissement d'impulsion est

Fig. 2.



très faible; la ligne de retour diffère peu d'une ligne d'égale impulsion. La décharge rapide mesure sensiblement l'élasticité seule.

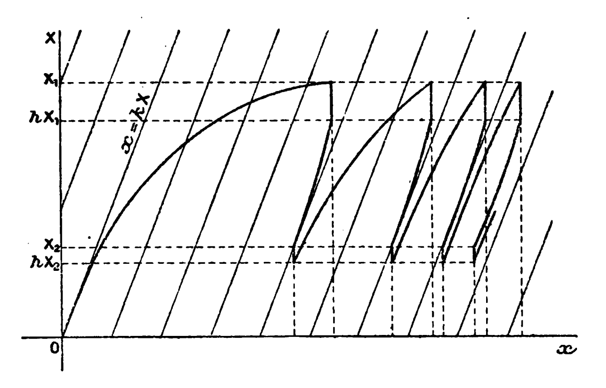
Ces règles permettent de comprendre, sans plus d'explications, les tracés théoriques de parcours cycliques à vitesse constante représentés dans les figures ci-dessous (*fig.* 2 et *fig.* 3).

21. On peut traverser tous les points du plan x, X, avec toutes les pentes possibles $\delta x : \delta X$. Mais la pente, en un

point, est la même lorsqu'on revient en ce point avec la même vitesse.

De là résulte, à titre approximatif seulement, la proposition suivante :

Fig. 3.



Lorsqu'un fil a été écroui par l'action prolongée d'une force donnée X, *ses déformations sous l'action rapide de forces comprises entre* o *et* X *sont sensiblement élastiques et réversibles; le fil revient sensiblement aux points* x, X; *mais si l'on dépasse la force* X, *avec la même vitesse de déformation que dans l'expérience d'écrouissage, la courbe s'infléchit très vite et continue sensiblement la courbe antérieure à la boucle.*

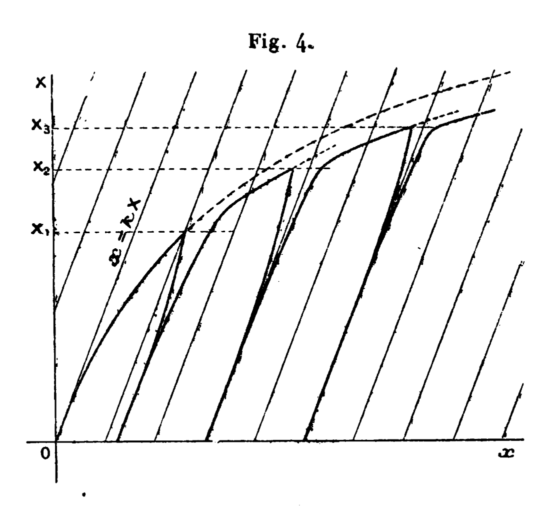
Il ne s'agit que d'une règle approchée; l'énoncé correspondant, bien connu des ingénieurs, n'a d'ailleurs jamais passé pour rigoureux. On peut donc décrire à peu près la même courbe de déformation malgré les boucles intermédiaires.

22. Dans un second Mémoire j'étudierai les oscillations; dans un troisième la forme théorique de la fonction Φ pour un réseau simple.

Pour les physiciens qui seraient plus frappés des cas d'exception à la loi que je propose, que de l'ensemble des

faits généraux qu'elle coordonne, je rappellerai que, pour mettre en évidence les caractères distinctifs de la loi nouvelle, j'ai adopté un type schématique évidemment trop simplifié; les cristaux élastiques ne sont certainement pas absolument dépourvus de viscosité; le ciment visqueux n'est pas absolument dépourvu d'élasticité. Le problème de la rupture des métaux industriels que j'étudierai dans

Fig. 4.



le troisième Mémoire, pour le cas de la traction, est sous la dépendance immédiate de la structure du métal industriel et des propriétés spécifiques de son ciment visqueux. On peut pressentir dans quel sens j'étudierai ultérieurement le problème de la rupture du ciment visqueux homogène, d'après les indications données dans mon Mémoire de février sur la théorie de la fusion, et, il y a plusieurs années, dans l'essai de théorie de la plasticité et de la fragilité.

J'ajoute que, dans les déformations non homogènes, comme la torsion et la flexion, les circulations locales et rapides de matière visqueuse de migrations lointaines sont accompagnées des couches superficielles vers les couches

profondes, qui modifient complètement la répartition des forces dans une section droite; par suite de ces transports de matière, la déformation extérieure nulle peut correspondre à des déformations internes très compliquées. Enfin, même dans le cas de la traction, il résulte inévitablement de la structure supposée que la distribution des forces élastiques moyennes dans la section droite ne peut pas être et rester uniforme. Le phénomène de l'étranglement avant la rupture est inévitable, même avec la structure schématique du Mémoire actuel.

Enfin, les variations du coefficient de frottement interne du ciment visqueux avec la température fournissent une théorie naturelle des déformations permanentes par variations cycliques de température, soit dans le cas le plus simple de la déformation homogène, soit dans le cas bien plus complexe des déformations non homogènes, dans des corps mauvais conducteurs, comme le verre, qui ne peuvent être à température uniforme, dans toutes leurs parties minces et épaisses à la fois, pendant qu'on les chauffe ou qu'on les refroidit. Même si l'on opère lentement, l'influence accrue du temps peut compenser la réduction d'influence d'inégalités de température amoindries.

30 janvier 1898.

ÉLECTROMÈTRE ABSOLU POUR PETITES DIFFÉRENCES DE POTENTIEL;

Par MM. A. PEROT et Ch. FABRY.

Les grandeurs que l'on rencontre en électricité, quantité d'électricité, différence de potentiel, intensité de courant, résistance, etc., ne se présentent pas avec la même sim-

plicité lorsqu'on veut les relier aux unités fondamentales d'un système de mesures, du système C. G. S. par exemple. Une pareille détermination constitue une mesure en valeur absolue. On est amené à passer par l'intermédiaire d'une force, pour toutes les grandeurs dans les dimensions desquelles entre la masse dans le système d'unités choisi.

Dans le système électrostatique, les grandeurs immédiatement abordables sont : la quantité d'électricité, la différence de potentiel, la capacité; dans le système électromagnétique, ce sont : l'intensité de courant, la différence de potentiel, la résistance; celles d'entre elles qui, se présentant immédiatement et indépendamment des autres, sont reliées directement aux unités mécaniques, sont : la différence de potentiel en Électrostatique et l'intensité de courant en Électromagnétisme, d'où la possibilité de construire des électromètres et des électrodynamomètres absolus.

Si V est la différence de potentiel électrostatique entre deux corps dont l'un est isolé et l'autre relié aux parois d'une enceinte qui enveloppe le système, il se produit entre eux une force mécanique F toujours attractive, qui tend à accroître l'énergie électrostatique du système si la différence de potentiel est maintenue constante; la relation qui lie V à F est de la forme

$$F = A V^2,$$

où A est un coefficient purement numérique, dépendant seulement de la forme du système, et qui ne varie pas quand il se modifie en restant semblable à lui-même. Chaque électromètre est caractérisé par la valeur de A et par ses dimensions, la valeur de A à elle seule définissant la sensibilité de l'appareil. Elle peut d'ailleurs, au moins théoriquement, être calculée étant donnée la forme géométrique de l'appareil, soit directement, soit en partant de

l'expression de la capacité et appliquant le théorème des corps à potentiels constants.

Dans les électromètres sensibles, on s'efforce seulement de rendre A aussi grand que possible; dans les appareils absolus, il faut, en outre, qu'on puisse l'exprimer en fonction des dimensions de l'appareil, ce qui conduit à donner à celui-ci une forme géométrique simple. Dans les appareils absolus actuellement employés, la valeur de cette constante (qui étant purement numérique est indépendante du choix des unités de longueur, temps et masse) est toujours assez faible; dans l'appareil de Lord Kelvin elle est d'environ 5, elle est de $\frac{1}{4}$ dans celui de MM. Bichat et Blondelot. Dans l'appareil que nous avons construit, sa valeur est au contraire très élevée, à peu près 10000 en moyenne. Aussi notre appareil peut-il être employé pour la mesure de faibles différences de potentiel, une vingtaine de volts, sans l'emploi d'un potentiel auxiliaire élevé, en suivant rigoureusement le mode idiostatique.

On peut, pour obtenir un appareil absolu de grande sensibilité, ou augmenter l'étendue des surfaces attirées, ou diminuer leur distance. Si l'on cherche à accroître les surfaces, on est bientôt arrêté par le poids trop grand de la partie mobile, généralement montée sur ressort, et par la difficulté d'empêcher toute déformation de ces surfaces. Rien, au contraire, au point de vue mécanique, n'empêche, sous certaines conditions, de diminuer beaucoup la distance des deux plateaux; il faut pour cela que leurs surfaces soient parfaitement planes et que l'on puisse facilement, et à chaque instant, contrôler leur parallélisme et mesurer leur distance. Nous avons pu réaliser ces conditions en employant des plateaux de verre faiblement argentés, ce qui permet l'usage des méthodes interférentielles que nous avons décrites dans un précédent Mémoire.

L'appareil que nous avons réalisé comporte donc, comme

surfaces attirées, deux plans de verre argentés, de médiocre étendue, placés à une distance qui n'excède pas un dixième de millimètre.

L'emploi de l'anneau de garde sous la forme indiquée par Lord Kelvin était, dans ces conditions, absolument impossible; sous celle qu'a indiquée M. P. Curie ([1]), il aurait présenté de grandes difficultés de construction, à cause de la prise de contact, et le calcul de la correction relative au sillon aurait été bien difficile, sinon impossible, à cause de la présence du diélectrique verre. Nous avons employé une disposition nouvelle, qui se prête au calcul : la surface attirante fixe est la surface d'un cylindre circulaire de verre argenté, à base plane et à arête vive, de 6^{cm} environ de diamètre et de 1^{cm} de hauteur; la surface attirée, portée par des ressorts, est un disque de verre argenté plan, théoriquement indéfini; ces deux surfaces planes sont maintenues parallèles, et à une distance de l'ordre de $0^{mm},1$. Dans ces conditions, l'attraction peut être calculée en suivant la marche exposée par M. Potier ([2]), à la condition de négliger la courbure du cylindre eu égard à la petitesse de la distance des plateaux, et l'on trouve ([3])

$$(1) \qquad F = \frac{\left(R + \frac{2h}{\pi}\right)^2}{8h^2} V^2,$$

R étant le rayon du disque cylindrique, h la distance des deux surfaces planes, et V leur différence de potentiel.

On voit que, pour mesurer V, il suffit de déterminer R et h (qui n'entrent que par leur rapport), et la force F qui seule doit être exprimée en fonction des unités fondamentales. Les deux premières quantités seront mesurées

---

([1]) P. Curie, *Soc. de Physique*, 2 décembre 1892.

([2]) Traduction française du *Traité d'électricité* de Maxwell, t. II, p. 563.

([3]) *Voir* la Note à la fin du Mémoire.

par une méthode interférentielle, et rapportées ainsi à une même unité. Au lieu de déterminer la force F produite par une différence de potentiel donnée, nous avons préféré faire l'inverse, et chercher la différence de potentiel qui produit une force attractive égale au poids d'une surcharge de masse connue. Cette différence de potentiel peut être alors calculée en unités absolues. On la compare immédiatement avec celle que l'on veut mesurer par la méthode d'opposition.

Nos mesures ont été rapportées à la force électromotrice à 0° de l'étalon Latimer-Clark; c'est à cet étalon qu'il faudra comparer la différence de potentiel qui vient d'être obtenue en valeur électrostatique.

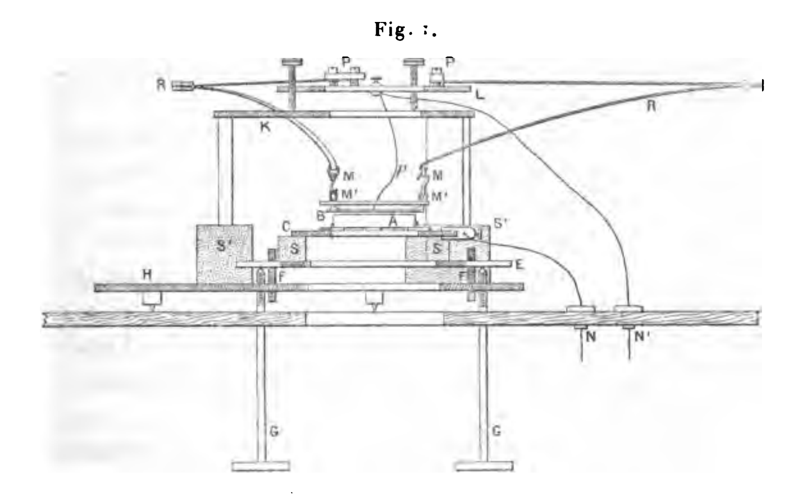
Tel est le principe de la méthode employée. Nous allons entrer maintenant dans quelques détails sur la disposition de l'appareil, la manière de faire une mesure, et les résultats obtenus.

Description de l'électromètre. — L'appareil que nous avons réalisé comporte, ainsi que nous l'avons dit, un cylindre circulaire A, à base plane, comme surface attirante, fixe. Ce disque en verre, argenté sur sa base supérieure et sur sa surface latérale, repose sur une plaque de laiton circulaire C, percée d'une ouverture d'un diamètre supérieur à celui du disque, par l'intermédiaire de trois petits prolongements, qui soutiennent le disque tout en laissant passer la lumière sur la plus grande partie de sa surface. Deux de ces prolongements portent des taquets contre lesquels le disque est maintenu par un ressort en laiton garni à son extrémité de papier d'étain, et pressant sur la partie inférieure argentée de la surface cylindrique; le contact électrique avec le disque est pris par ce papier d'étain. Deux fils sont tendus en croix sous le disque, de manière à marquer le centre du système. La plaque de laiton repose sur trois cales isolantes, en soufre S, portées par une plaque triangulaire de zinc E, largement ouverte

en son centre, qui est appliquée par trois ressorts de caoutchouc F, contre trois vis de butée G, à pas fin, servant de vis calantes, dont les écrous fixes sont pris dans une dernière plaque métallique épaisse H, qui forme la base de l'appareil. Le cylindre de verre, électriquement isolé et relié à l'une des bornes N de l'appareil, peut ainsi subir des déplacements, soit en orientation, soit en hauteur.

Sur la plaque de base, et posé sur trois cales de soufre S'

Fig. :.



repose un trépied dont la partie supérieure K est en zinc. Sur cette plaque, percée d'un large trou, se trouve un disque de laiton L portant trois fortes pinces à vis P dans lesquelles sont encastrées les branches supérieures de trois longs ressorts d'acier R, en forme de pincettes, constitués par des lames de scie à ruban dont les dents ont été ôtées. Ces trois ressorts dessinent les trois hauteurs d'un triangle équilatéral. Leur branche inférieure passe sous la plaque du trépied qui les soutient et se termine par un anneau d'acier M taillé intérieurement comme un

couteau de balance. Les trois anneaux se trouvent sur un cercle, concentrique au cylindre argenté, et d'un diamètre un peu plus grand que celui-ci. Le plateau supérieur de l'électromètre, B, formé par un disque plan en verre mince (2^{mm}) argenté, est collé à trois pièces de cuivre reliées par un cercle et portant trois anneaux d'acier M', tournés de 90° par rapport à ceux des ressorts; ils sont reliés à ceux-ci par trois S d'acier, dont une branche est double pour assurer celles-ci en place.

Ce disque est argenté non seulement sur sa surface inférieure, qui est en regard du cylindre, mais aussi sur son pourtour et sur une bande étroite de sa face supérieure. C'est par un papier d'étain collé avec de la cire sur cette bande que nous avons pris le contact électrique; un fil de platine relie ce papier d'étain au trépied qui porte les ressorts, isolé, comme on l'a dit, par ses cales de soufre et relié à la seconde borne N' de l'instrument. Enfin le disque porte sur sa face supérieure un repère qui en indique le centre, de manière à permettre de le centrer sur le cylindre, pour assurer, autant que possible, l'égale flexion des trois ressorts sous l'influence de l'attraction électrique.

L'ensemble de la partie montée ainsi sur ressorts s'abaisse d'environ 1^{μ} pour une surcharge de 3^{mg}, et, grâce aux méthodes optiques de mesure des épaisseurs, constitue une balance sensible au centième de milligramme.

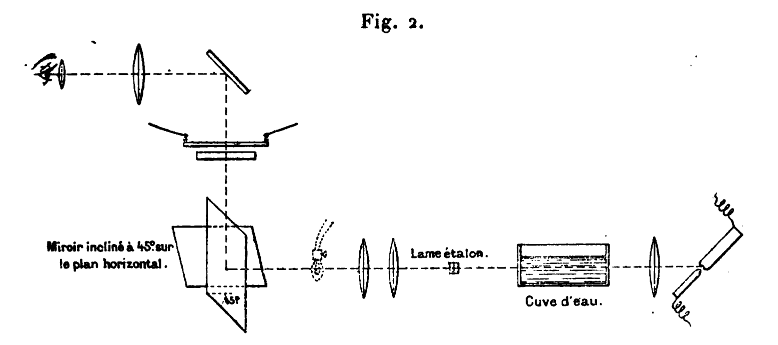
L'appareil est placé dans une cage triangulaire en bois percée de larges ouvertures vitrées suivant son axe vertical. Pour éviter toute trépidation, nous l'avons suspendue à la voûte d'une cave par des tubes de caoutchouc; elle était d'ailleurs amarrée au sol par des caoutchoucs tendus en croix de Saint-André. Ce procédé très simple nous a donné toute satisfaction; les oscillations du disque monté sur ressorts étaient insensibles aux méthodes interférentielles,

même lorsqu'un moteur à gaz de 6 chevaux était en marche dans la cave voisine de celle où se trouvait l'électromètre.

En résumé, l'appareil comporte un disque cylindrique inférieur argenté, dont on peut régler la position par des vis calantes, et un plateau plan, placé au-dessus, monté sur trois ressorts.

Le système peut être traversé normalement par un faisceau lumineux. Ce faisceau, primitivement horizontal,

Fig. 2.

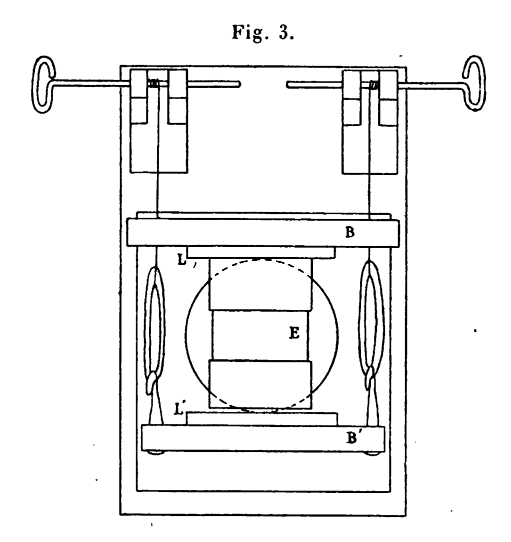


doit éclairer toute la base du cylindre et lui être normal. Pour pouvoir réaliser ces conditions (*fig.* 2), le faisceau est reçu sur un premier miroir vertical faisant avec lui un angle de 45°, puis sur un second incliné à 45° sur l'horizon, qui le renvoie verticalement. Un déplacement méthodique des deux miroirs permet de diriger et de centrer le faisceau. Après avoir traversé les deux plateaux de l'électromètre, il est reçu sur un miroir à 45°, qui le renvoie dans une lunette horizontale.

Mesure du diamètre du disque. — Le diamètre du disque entrant dans la formule (1), nous avons dû le mesurer. Après avoir essayé d'en pointer les bords, soit au microscope, soit au cathétomètre, nous avons reconnu, par la divergence des mesures faites par divers observa-

teurs, que ces méthodes étaient entachées d'erreurs systématiques, sans doute à cause de la dissymétrie de l'image formée dans le plan focal. Nous nous sommes adressés alors à une méthode interférentielle, ce qui nous a fourni la mesure du diamètre en longueurs d'onde moyenne du sodium; la distance des plateaux étant mesurée avec la même unité, la valeur de cette longueur d'onde n'intervient pas dans les résultats.

Fig. 3.



Nous avons déterminé deux plans tangents à la surface latérale du disque en serrant contre lui, à l'aide du butoir B (*fig.* 3) et d'une règle B' sollicitée par des caoutchoucs, deux lames planes de verre. Entre la surface du disque et les plans de verre se produisent des franges très fines, dont l'observation en lumière blanche permet de s'assurer que les deux surfaces sont en contact.

Entre les deux plans de verre, on a placé en E un certain nombre de lames à faces parallèles, dont l'épaisseur est connue; ce sont des étalons mesurés en longueurs

d'onde par M. Macé de Lépinay, et des lames comparées à ces étalons au sphéromètre de Brunner [1]. L'ensemble de ces lames forme un système dont l'épaisseur est exactement connue; on évalue par l'examen des colorations produites les très petites épaisseurs d'air qui peuvent subsister entre les surfaces des étalons. Cette épaisseur totale est un peu plus faible que le diamètre à mesurer. L'une des surfaces terminales est appliquée contre la lame L et la petite épaisseur qui subsiste évaluée comme ci-dessus; il ne reste plus qu'à évaluer l'épaisseur comprise entre la surface opposée et la lame L', amenée à lui être parallèle. A cet effet, les deux surfaces ont été argentées; leur parallélisme peut être contrôlé avec toute la précision voulue au moyen des franges en lumière monochromatique, et l'intervalle qui les sépare est mesuré par la méthode décrite dans un Mémoire précédent, au moyen de nos lames-étalons.

Quatre mesures ainsi faites sur différents diamètres ont conduit à des résultats dont l'écart avec la moyenne est d'au plus $1^{\mu},5$, ce qui montre à la fois la précision de cette méthode rapide et la perfection avec laquelle M. Jobin a réussi à tailler cette pièce.

Le diamètre ainsi mesuré est, à 22°, $2R = 100971$ longueurs d'ondes moyennes de sodium dans l'air à $15^{\circ} = 5^{cm},9504$.

Mesure de la force. — On fait varier la différence de potentiel entre les deux plateaux jusqu'à ce que la force attractive produite soit égale au poids d'une surcharge connue. L'égalité de ces deux forces est constatée par *substitution* de l'une à l'autre. Cette substitution ne produira aucun déplacement du plateau suspendu aux ressorts si les deux forces sont égales et appliquées au même

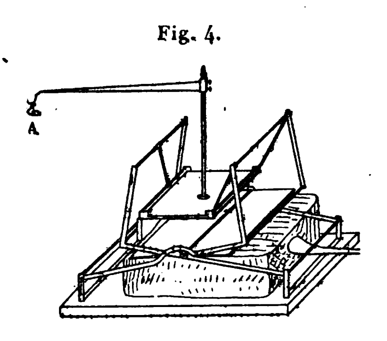
---

(1) Macé de Lépinay, *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 53; 1888.

point. Il faut donc pouvoir déposer sans secousse une surcharge sur le disque supérieur, en un point qui doit être déterminé par un réglage préalable.

A côté de la plaque de base de l'appareil se trouve, dans la cage qui le contient, un système articulé (*fig.* 4) qui peut être déplacé verticalement en appuyant sur une

Fig. 4.

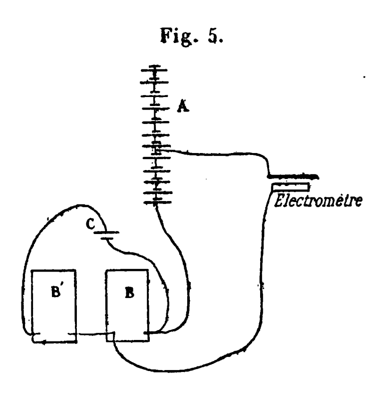


poire en caoutchouc extérieure. Cet appareil porte une sorte de potence terminée par un crochet en platine qui se trouve à peu près dans la verticale du centre du disque. Un petit fil de platine A, convenablement recourbé, est engagé dans le crochet et peut être déposé sur le plateau supérieur. Cette petite surcharge a une masse exactement connue, m (de $0^{gr},05$ à $0^{gr},10$ environ), et exerce sur le plateau une force mg. L'ensemble peut être déplacé horizontalement par l'extérieur, de manière à régler convenablement le point d'application de cette force.

Production de la différence de potentiel V. — Il faut donc pouvoir établir entre les plateaux de l'électromètre une différence de potentiel variable à volonté. Nous avons employé à cet effet une batterie de treize accumulateurs Fulmen, type C_7. L'un de ces accumulateurs, C (*fig.* 5), était fermé sur deux boîtes de résistance identiques B, B', suivant la méthode indiquée par M. Bouty. En faisant varier le nombre d'accumulateurs pris dans la batterie A (ce

que l'on fait commodément au moyen d'un coupleur à godets de mercure), on peut faire varier la différence de potentiel de 0 à 24 volts par degrés de 2 volts environ. Les fractions de 2 volts s'obtiennent en faisant varier la résistance de la boîte B, la somme des résistances B et B' étant maintenue constante (11 110 ohms). On peut ainsi

Fig. 5.



faire varier la différence de potentiel de 0 à 26 volts par sauts de $0^{\text{volts}},0002$, ce qui est bien plus que suffisant.

Les accumulateurs Fulmen employés (dont la capacité est d'environ 60 à 70 ampères-heures), conviennent parfaitement à ce genre de recherche; leur force électromotrice baisse très régulièrement d'environ $\frac{1}{100000}$ de sa valeur, soit $0^{\text{volts}},00002$ par heure. Pendant le temps d'une mesure, on peut les regarder comme rigoureusement constants. Voici pour mémoire la force électromotrice de l'accumulateur n° 8 à diverses époques :

		volt
23 Décembre 1896	....	1,9408
24 »	....	1,9400
26 »	....	1,9382
28 »	....	1,9366
4 Janvier 1897	....	1,9337
7 »	....	1,9325
11 »	....	1,9310

Chacun de ces accumulateurs est, avant ou après la mesure, comparé par la méthode d'opposition avec l'étalon à mesurer en valeur absolue. L'accumulateur C relié aux boîtes de résistance, est utilisé dans ce but; il est choisi de force électromotrice un peu supérieure à tous les autres. On équilibre successivement chacune des forces électromotrices à comparer au moyen de la différence de potentiel aux bornes de la résistance B. On en déduit, en fonction de l'étalon, la valeur de chacun des accumulateurs A, et aussi la différence de potentiel correspondant à une résistance donnée débouchée en B. La résistance de l'accumulateur C n'intervient pas. L'électromètre capillaire servant à constater l'équilibre donnait le $\frac{1}{40000}$ de volt par renversement.

Nous avons été amenés, pour éviter toute erreur due aux défauts d'isolement, à démonter nos boîtes de résistance et à les remonter sur des pièces isolées par un mélange de soufre et de paraffine; nous les avons réétalonnées après cette opération. L'isolement de l'ensemble de l'installation (électromètre, batterie, boîte de résistance), était tel que l'appareil relié à un électroscope à feuilles d'or et chargé au moyen d'une bouteille de Leyde, puis isolé de celle-ci, conservait une charge appréciable au bout d'un quart d'heure.

Réglage de l'appareil. — Avant de faire une mesure, il faut régler au moyen des vis calantes la position du cylindre inférieur, de telle sorte que les deux plateaux de l'électromètre soient exactement parallèles et à petite distance. Voici comment nous avons procédé.

L'appareil étant éclairé par une lampe à incandescence (*fig.* 2) sans l'interposition d'aucune lentille, on voit, à l'œil nu, non seulement le filament directement, mais encore, si les deux surfaces argentées font un petit angle, une série d'images produites par les rayons qui ont subi plusieurs réflexions successives. En agissant sur les trois vis

de calage on amène ces images à se confondre, tout en maintenant entre les plateaux un petit intervalle, que l'on peut apercevoir en regardant à travers cette mince couche d'air la flamme d'une bougie.

On substitue alors à la lampe à incandescence un bec Bunsen salé et l'on voit, en général, apparaître les franges de transmission, décrites et étudiées dans le Mémoire déjà cité. On juge déjà si les deux plateaux sont aux environs de la distance voulue, c'est-à-dire entre 200 et 400 demi-longueurs d'onde du sodium, par la viscosité de la couche d'air qui les sépare (1), dont le résultat est de ralentir les mouvements du disque supérieur. Cet effet est d'autant plus prononcé que la distance des plateaux est plus faible; il devient surtout considérable lorsque l'on descend au-dessous de la 300ième frange environ. L'aspect du dédoublement dû à la double raie du sodium donne aussi un renseignement assez précis sur la distance.

L'appareil étant ainsi réglé, et la surcharge posée sur le disque supérieur, on projette sur la lame d'air qui sépare les deux plateaux l'image d'une lame étalon éclairée normalement par le faisceau de lumière blanche provenant d'un arc électrique (2) (*fig.* 2). En faisant glisser cette lame dans le sens de la longueur au moyen de la machine à diviser qui la porte, on ne tarde pas à rencontrer la région où son épaisseur est égale à la distance qui sépare les

(1) Ch. Fabry et A. Perot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 8 février 1897

(2) Cet arc était produit par un régulateur Pieper, incliné à 45° pour utiliser la région la plus intense du faisceau, et actionné par une batterie d'accumulateurs. Nous avons ainsi obtenu un faisceau qui restait fixe en direction et en intensité pendant un temps plus que suffisant, souvent même pendant une heure. Une cuve pleine d'eau, interposée sur le trajet du faisceau, diminue l'échauffement de la lame étalon.

deux plateaux, ce dont on est averti par l'apparition d'un beau système de franges de superposition.

On amène, par des mouvements en hauteur de la machine à diviser, l'image de la ligne médiane de la lame étalon à passer par le repère placé au centre du plateau; on la fait ensuite glisser de manière à faire aussi passer la frange blanche par le repère; on lit la division correspondante de la lame étalon, et, en se reportant au Tableau qui en donne les épaisseurs, on obtient la distance qui sépare les deux plateaux.

On détermine alors approximativement le potentiel nécessaire pour équilibrer le poids de la surcharge, de telle façon que la substitution de l'une des forces à l'autre laisse les franges à peu près à la même place.

Toutefois, pour que la mesure puisse être faite correctement, il faut, comme on l'a déjà dit, que les deux forces soient appliquées au même point, ce qui exige un réglage du point où se pose la surcharge. Ce réglage, un peu délicat, est fait de la manière suivante : l'appareil étant chargé électriquement, et la surcharge soulevée, on l'éclaire avec de la lumière jaune, et on règle l'orientation du cylindre de manière que sa base soit exactement parallèle au plateau supérieur; ce réglage ne fait pas varier sensiblement leur distance. On met alors l'appareil en court circuit et on pose la surcharge, en d'autres termes on substitue le poids de celle-ci à l'attraction électrique. En général, ces deux forces ne sont pas exactement appliquées au même point, et le plateau mobile subit un léger basculement qui se traduit par un changement dans l'aspect des franges. Par des déplacements méthodiques de l'appareil qui commande la surcharge, on arrive à obtenir presque exactement la même forme de franges que l'appareil soit soumis au poids de la surcharge ou à l'attraction électrique.

Les deux forces sont alors appliquées au même point.

L'appareil est complètement réglé, et prêt pour une mesure.

Mesure d'un potentiel. — Après avoir abandonné l'appareil à lui-même pendant une demi-heure pour laisser les températures s'égaliser, on vérifie en lumière jaune le parallélisme des plateaux, la surcharge étant baissée et l'électromètre déchargé. Remettant en place la lame étalon qui avait été supprimée pendant les manipulations précédentes et rallumant l'arc électrique, on amène la frange blanche du système de superposition à passer par le repère situé au centre du disque. On détermine alors exactement la différence de potentiel nécessaire pour équilibrer le poids de la surcharge, de telle sorte que la substitution de la force électrique au poids de la surcharge n'entraîne aucune variation dans la position de la frange blanche. On a soin de noter la division de la lame étalon sur laquelle se trouve cette frange. Immédiatement et sans toucher à la lame étalon, on éclaire celle-ci par la lumière d'un chalumeau qui donne les raies du sodium et du lithium, et l'on note la position de toutes les franges jaunes comprises entre les deux coïncidences des raies jaunes et rouges entre lesquelles se trouve la division observée; on a alors tout ce qu'il faut pour calculer en chaque point l'épaisseur de la lame étalon, et par suite aussi l'épaisseur au centre de la lame d'air qui sépare les plateaux de l'électromètre.

Ce n'est pas l'épaisseur ainsi déterminée qui doit entrer dans le calcul; elle doit subir deux petites corrections :

1° Les surfaces des plateaux ne sont pas rigoureusement planes, quoique bien près de l'être, puisqu'en observant en lumière jaune la mince lame d'air qui les sépare, lorsque le centre est obscur, on n'aperçoit pas en général le deuxième anneau brillant. Eu égard à la faible courbure des surfaces, on peut admettre que l'attraction est la même

que si les deux plateaux étaient exactement plans et parallèles, leur distance étant la *distance moyenne,* c'est-à-dire une longueur telle que le volume d'un cylindre ayant pour base le disque inférieur et pour hauteur cette hauteur moyenne soit égal au volume réellement compris entre les deux disques. L'épaisseur moyenne ainsi définie diffère de l'épaisseur au centre, que l'on vient de mesurer, d'une quantité très petite qu'il s'agit de déterminer. Cette correction ne dépend évidemment pas de la distance qui sépare les deux plateaux; elle ne varie pas non plus lorsque le plateau supérieur subit de très petits mouvements de bascule; *elle dépend seulement de la courbure des surfaces,* et serait nulle si ces surfaces étaient rigoureusement planes. Pour la déterminer, on remplace la lunette d'observation par une chambre photographique munie de son objectif et d'un verre dépoli, et éclairant par la lumière du sodium, on dessine les franges obtenues sur le verre dépoli, ainsi que le centre du disque et son pourtour. Chacune de ces franges dessine une courbe d'égale épaisseur du solide compris entre les deux plateaux. Au moyen du planimètre, on cube ce solide, et l'on détermine la différence entre son épaisseur moyenne et l'épaisseur au centre.

La correction ainsi déterminée ne varie pas tant que la forme des surfaces reste inaltérée. Elle est constante pour un appareil donné monté d'une certaine manière, mais doit être déterminée à nouveau si l'on démonte et remonte l'appareil, la lame supérieure, qui est peu épaisse, subissant, lorsqu'on la fixe à son support, des déformations qui ne sont pas toujours les mêmes.

Cette correction exprimée en demi-longueurs d'onde du sodium, a varié de $+0,20$ à $-0,03$ (soit en microns. de $+0^{\mu},06$ à $-0^{\mu}.01$). La distance moyenne étant ordinairement de $350\frac{\lambda}{2}$, la correction est de $\frac{1}{1800}$ environ.

2° La réflexion sur l'argent est accompagnée d'un changement de phase; en d'autres termes, la *surface optique* du métal ne coïncide pas rigoureusement avec sa surface vraie. L'*épaisseur optique* qui vient d'être mesurée est un peu plus grande que l'épaisseur vraie, et doit par suite subir une légère correction, toujours négative. On l'a déterminée après chaque série d'expériences, et sur les argentures mêmes dont on venait de se servir, par le procédé décrit dans le Mémoire déjà cité. Sa valeur a varié de $-0,13$ à $-0,16\frac{\lambda}{2}$ ($\frac{1}{2000}$ environ en valeur relative).

Ces corrections faites, la différence de potentiel employée peut-être calculée en unités C.G.S. électrostatiques, par la formule (1), qui donne

$$V = \frac{h}{R + 2\frac{h}{\pi}}\sqrt{8mg},$$

m étant la masse de la surface, et g l'accélération de la pesanteur. Comme, d'autre part, tous les accumulateurs ont été comparés à la pile étalon, on en déduit la valeur de celle-ci.

Nous nous sommes servis de deux surcharges, dont les masses respectives sont $0^{gr},046670$ et $0^{gr},097101$. Elles ont été déterminées au Bureau international des Poids et Mesures, grâce à l'obligeance de M. Benoît, auquel nous adressons nos plus vifs remercîments.

Nous avons adopté pour g la valeur $980,54\,\frac{cm}{sec^2}$ résultant des mesures faites à l'observatoire de Marseille par M. le colonel Defforges ([1]) en 1890 et par M. Collet ([2]) en 1894.

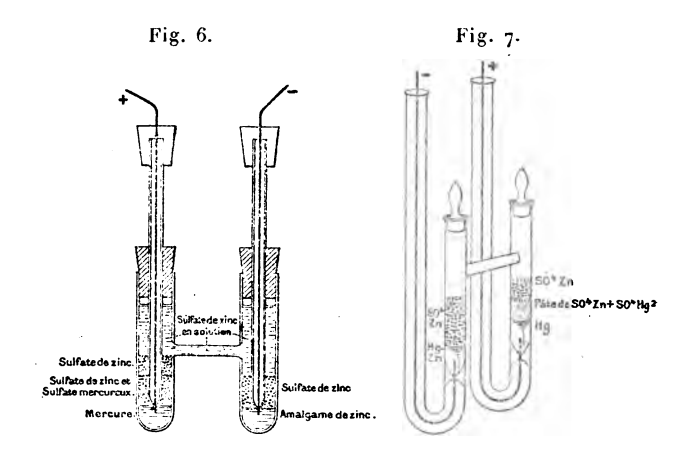
Pile étalon. — L'étalon que nous avons choisi pour

([1]) DEFFORGES, *Comptes rendus*, t. CXVII, p. 206; 1893.

([2]) COLLET, *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 636; 1894.

base de nos recherches est la pile Latimer Clark du type en H, soit d'une forme analogue à celle de Lord Rayleigh employée par M. Limb ([1]), soit de la forme indiquée par l'un de nous ([2]) (*fig.* 6 et 7). Ces formes de pile permettent de placer directement l'appareil dans la glace sans avoir à craindre de communication entre les pôles. Avec la deuxième forme, on évite même toute prise de terre, en sorte que le vase qui contient la glace n'a pas

Fig. 6. Fig. 7.



besoin d'être isolé; on peut ainsi placer plusieurs piles dans le même vase.

Toutes les piles employées, construites avec des matériaux soigneusement purifiés et *provenant de sources diverses* ont été employées à zéro, et sont remarquables comme concordance, ainsi qu'en fait foi le Tableau suivant :

([1]) Lord RAYLEIGH and Mrs H. SIDGWICK, *Philos. Trans.*, t. CLXXV, p. 411, 1884; LIMB, *Thèse de Doctorat* et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. VIII, p. 145; 1896.

([2]) CH. FABRY, *Piles électriques*, p. 142.

26 MARS 1897.

Différences entre la pile moyenne et les piles.	à 0°.	à 15°,9.
	lc	lc
A	+0,00003	−0,00006
E	−0,00003	−0,00017
α	−0,00004	−0,00040
γ	+0,00008	+0,00030
η	−0,00004	+0,00035

Les mêmes piles comparées à 15°,9 nous ont donné les résultats inscrits dans la seconde colonne ; ces résultats sont beaucoup moins concordants, ce qui montre que la pile Clark doit être employée comme étalon à 0°. Il est regrettable que le volt international ait été *indiqué* en fonction de cette pile à 15°.

Deux éléments construits l'un par M. Fuess de Berlin, l'autre par M. Carpentier, diffèrent de la pile A, la première de 0^{lc},00037, l'autre de 0^{lc},00059 ce qui indique entre eux un écart de 0,00022 de leur valeur, ou à peu près 0^{v},0003. Ces éléments étaient placés pour la comparaison dans un bain de pétrole, ce à quoi la forme de l'élément français ne se prête nullement. L'écart de ces instruments est d'ailleurs du même ordre que celui qui existe entre nos piles à 15°,9. Celles-ci, au contraire, concordent à 0° à $\frac{1}{10000}$ de volt. Les raisons de ce fait peuvent être les suivantes :

Quand une pile Latimer Clark passe d'une température t à une température plus élevée t_1, le liquide saturé dans toute sa masse à la température t ne le sera qu'au bout d'un temps très long à t_1 ; si la variation de température a lieu en sens inverse, le liquide sera exactement saturé en tous ses points, condition beaucoup plus favorable, forcément réalisée si l'on emploie la pile à 0°.

De plus avec les formes enveloppées de paraffine, qui

ne permettent que des variations de température très lentes, rien ne garantit l'égalité rigoureuse de température entre le pôle zinc et le pôle mercure, d'où la possibilité de production de formes électromotrices thermoélectriques.

La seule manière rigoureuse d'employer des piles étalons est d'opérer à 0°, avec des formes permettant le contact aussi direct que possible entre la pile et le mélange de glace et d'eau à 0°.

Les piles à liquide non saturé ont, il est vrai, l'avantage d'avoir un faible coefficient de température ; mais cet avantage est nul si l'on opère à température fixe. Ces piles ont le très grave inconvénient d'être sujettes à des variations par suite de modifications dans le degré de concentration du liquide, et d'inégalités possibles entre la concentration du liquide aux deux pôles.

Résultats. — Nous donnerons à titre d'exemple les résultats détaillés d'une de nos expériences.

30 DÉCEMBRE 1896.

Masse employée : $m = 0^{gr},04667 0$, $\sqrt{8mg} = 19,1336$.

Épaisseur au centre (non corrigée)....	$h_0 =$	$390,97 \frac{\lambda}{2}$
Correction de courbure des surfaces...	$\tau = -$	$0,03 \frac{\lambda}{2}$
» de phase............	$\varphi = -$	$0,13 \frac{\lambda}{2}$
Épaisseur corrigée..................	$h =$	$390,81 \frac{\lambda}{2}$
Rayon du disque..................	$R =$	$100\,971 \frac{\lambda}{2}$
»	$R + \frac{2h}{\pi} =$	$101\,220 \frac{\lambda}{2}$

D'où

$$V = 0,07387475 \text{ unités électrostatiques.}$$

Pour obtenir l'équilibre, il a fallu employer les onze premiers accumulateurs, et déboucher 6000 ohms dans la boîte B.

D'autre part, la comparaison des accumulateurs avec la pile étalon a donné les résultats suivants :

Accumulateurs.	Résistance en B nécessaire à l'équilibre.
1	10910
2	10665
3	10924
4	11116
5	11061
6	10946
7	10945
8	11030
9	10994
10	11065
11	10457
Somme	120113

Latimer Clark à 0° : 8270.

La force électromotrice V vaut donc, en Latimer Clark,

$$V = \frac{120113 + 6.000}{8270} = 15,2494 \text{ Latimer Clark à } 0°.$$

Comparant ces deux valeurs de V, on a la valeur de la pile :

Latimer Clark à 0° = $484,43 . 10^{-5}$ unités électrostatiques.

Le Tableau suivant résume toutes les expériences, faites de la même manière :

Date.	Distance des plateaux corrigée en $\frac{\lambda}{2}$ $\frac{\lambda}{2}$	m.	V en unité électrostatique.	V en Latimer Clark.	Valeur du Latimer Clark à 0° en unité électro-statique.
30 déc. 1896...	296,16	gr 0,046670	0,0560158	11,5759	483,90.10^{-5}
» ...	390,81	»	0,0738747	15,2494	484,43
31 déc. 1896...	294,11	0,097101	0,0802403	16,5369	485,22
4 janv. 1897..	263,08	»	0,0717890	14,8355	483,90
7 janv. 1897..	382,31	0,046670	0,0722701	14,9112	484,67
» ..	382,40	»	0,0722895	14,9112	484,80
9 janv. 1897..	269,27	»	0,0509391	10,5331	483,61
11 janv. 1897..	298,68	0,097101	0,0814870	16,8122	484,69
» ..	299,32	»	0,0816617	16,8545	484,51
» ..	297,04	»	0,0810401	16,6976	485,34
			Moyenne...........		**484,51.10^{-5}**

avec une erreur probable de $0,11.10^{-5}$, ou $\frac{1}{4000}$ en valeur relative.

D'autre part, nous avons déterminé la valeur de notre pile à 0° en *volts internationaux*.

Un courant d'intensité constante ($0^{amp},3$ environ) traverse une résistance d'environ 5^{ω}, mesurée en ohms internationaux, ainsi qu'un voltamètre à azotate d'argent. L'intensité du courant est maintenue telle que la différence de potentiel aux bornes de la résistance étalonnée soit égale à la force électromotrice d'un Latimer Clark à 0°. Après un certain temps (une à deux heures), on arrête le courant et l'on pèse l'argent déposé, ce qui fait connaître l'intensité du courant en fonction de l'*ampère international* (courant qui dépose par seconde $1^{mg},118$ d'argent). On a alors tout ce qu'il faut pour calculer la force électromotrice de la pile en fonction du volt international (différence de potentiel aux bornes d'une résistance de 1 ohm international, traversée par un courant de 1 ampère international).

Ces mesures, dont le détail fait l'objet d'un Mémoire publié dans les *Annales de la Faculté des Sciences de Marseille* (t. VIII, fascicule IX), nous ont conduit au résultat suivant :

Latimer Clark à 0° = **1,4522** volts internationaux.

Rapprochant ce résultat du précédent, on trouve

1 unité électrostatique = **299,73** volts internationaux.

On remarquera que ce nombre résulte de deux mesures faites par nous sur les mêmes étalons, et qu'il est indépendant de la valeur de ces étalons, pourvu que ceux-ci soient restés invariables dans l'intervalle qui sépare nos mesures; toute variation paraîtra invraisemblable si l'on remarque que nos étalons, construits à des époques différentes, se sont toujours montrés parfaitement concordants.

Cependant, il serait intéressant de savoir si nos piles sont comparables avec celles dont se servent les autres expérimentateurs. Or, la force électromotrice de la pile Clark n'a jamais été mesurée à 0° en fonction du volt international. Par contre, de nombreuses mesures ont été faites pour déterminer sa valeur à 15°, et l'on sait que le Congrès de Chicago a indiqué le nombre 1,434 comme représentant en volts internationaux la force électromotrice de la pile Clark à 15°.

Nous avons donc comparé les valeurs de nos piles à 0° et à 15°, et trouvé

$$\frac{\text{Latimer Clark à } 15^\circ}{\text{Latimer Clark à } 0^\circ} = 0,98753\,;$$

d'où résulte

Latimer Clark à 15° = **1,4341** volt international.

Nos piles sont donc bien concordantes avec celles dont se servent les autres physiciens.

Enfin, M. Limb [1] a mesuré par une méthode directe la force électromotrice de la pile Clark à 0° en fonction de l'unité électromagnétique C.G.S absolue, et a trouvé

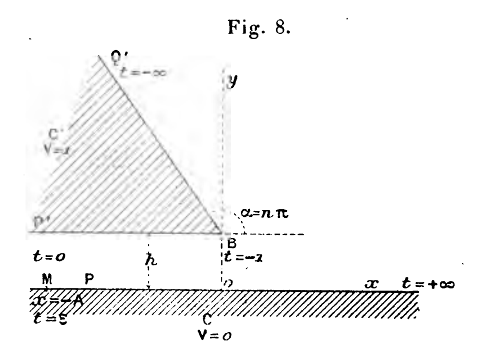
Latimer Clark à $0° = 1{,}4535 \times 10^8$ unités électromagnétiques C.G.S.

En comparant ce nombre avec la valeur de la même pile en unités électrostatiques, on trouve pour le rapport des unités, la valeur

$$v = 299{,}99.10^8.$$

Note sur le calcul de l'attraction électrique. — Soit un conducteur C (*fig.* 8) maintenu au potentiel 0, et

Fig. 8.



limité par un plan indéfini P; C' un second conducteur porté au potentiel 1 et limité par deux plans P', Q' se coupant suivant une arête B en faisant un angle dont le supplément est $\alpha = n\pi$. Les plans P et P' sont parallèles, et soit h leur distance.

Le plan de la figure est supposé normal à l'arête B; nous choisirons dans ce plan deux axes de coordonnées rectangulaires, l'un dirigé suivant P, l'autre passant par B.

---

(1) LIMB, *loc. cit.*

Il est clair que les surfaces de niveau sont des cylindres parallèles à B, dont il suffit de trouver la trace sur le plan de la figure (lignes de niveau), et que les lignes de force sont situées dans des plans parallèles à celui-ci. En d'autres termes, le problème ne dépend que de deux variables; nous rapporterons toutes les grandeurs (flux de force, force mécanique, etc.) à l'unité de longueur dans le sens perpendiculaire au plan de la figure.

Ceci posé, soient x, y les coordonnées d'un point du plan. Posons

$$z = x + yi,$$

et soit t une autre variable imaginaire liée à z par l'équation

$$dz = \frac{h}{\pi}\frac{(t+1)^n}{t}dt;$$

aux valeurs réelles et positives de $t+1$ on fera correspondre les valeurs réelles et positives de $(t+1)^n$; de plus, on conviendra que pour $t = -1$, x est nul et y égal à h ($z = ih$ pour $t = -1$). Si le point x, y est assujetti à ne pas sortir de l'espace compris entre les conducteurs, t est alors une fonction parfaitement déterminée de z.

Soient enfin deux autres fonctions ψ et V définies par l'équation

$$\pi(\psi + iV) = Lt,$$

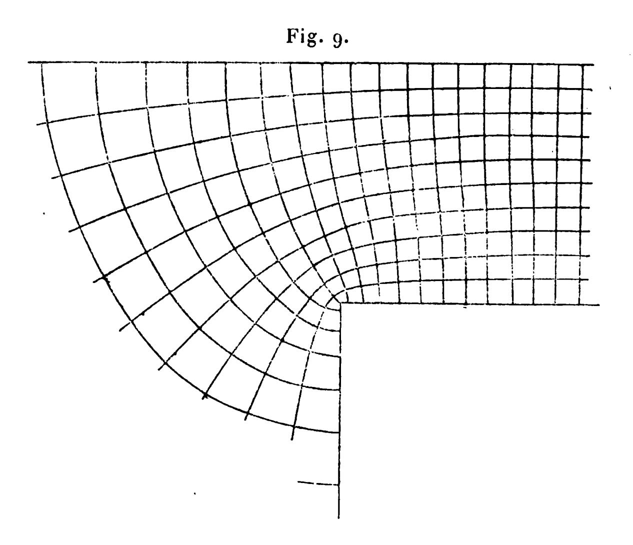
avec la condition qu'aux valeurs réelles et positives de t correspondront les valeurs réelles de Lt.

Tant que le point x, y reste dans l'espace compris entre les conducteurs, V et ψ sont des fonctions bien définies de x et y; de plus, la fonction V reste finie et satisfait à l'équation $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = 0$; enfin cette fonction est nulle en tout point du conducteur P et égale à 1 en tout point du conducteur P'. La fonction V est donc le potentiel électrique dans l'espace compris entre les con-

ducteurs. Quant à la fonction ψ, elle est constante sur une ligne de force; ces lignes ont pour équation $\psi = \text{const.}$

On a ainsi tout ce qu'il faut pour tracer la forme des courbes de niveau et des lignes de force; c'est ce qui a été fait dans la *fig.* 9 dans le cas où $\alpha = \frac{\pi}{2}$ $\left(n = \frac{1}{2}\right)$.

Fig. 9.



La densité (par unité de hauteur perpendiculaire au plan xOy) en un point du plateau inférieur défini par la valeur de x ou par la valeur positive correspondante de t est

$$\sigma = \frac{1}{4\pi}\frac{d\psi}{dx};$$

et la force mécanique sur l'élément dx (ou dt) est

$$dF = 2\pi\sigma^2 = \frac{1}{8\pi}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 dx = \frac{1}{8\pi}\left(\frac{d\psi}{dt}\right)^2 \frac{dt}{\left(\frac{dx}{dt}\right)}$$

ou

$$dF = \frac{1}{8\pi^2 h}\,\frac{dt}{t(t+1)^n}.$$

Considérons sur le plateau P un point M situé très loin et à gauche de l'arête B. Ce point peut être défini par son abscisse $x = -A$ (A très grand), ou par la valeur correspondante de t, $t = \varepsilon$ (ε très petit); A en fonction de ε sera donné par

$$A = \frac{h}{\pi}\int_{-\varepsilon}^{-1} \frac{(t+1)^n}{t}\,dt.$$

La résultante des attractions exercées sur la partie du plateau qui est à droite de M est

$$F = \frac{1}{8\pi^2 h}\int_{\varepsilon}^{+\infty} \frac{dt}{t(t+1)^n}.$$

Elle est la même que celle qui serait exercée sur une certaine longueur χ prise loin des bords

$$\chi = \frac{h}{\pi}\int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{dt}{t(t+1)^n}.$$

Cette longueur corrigée χ diffère très peu de A; la différence très petite η est donnée par

$$\eta = \chi - A = \frac{h}{\pi}\left[\int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{dt}{t(t+1)^n} - \int_{-\varepsilon}^{-1} \frac{(t+1)^n}{t}\,dt\right],$$

expression dans laquelle ε doit tendre vers zéro. η est alors la différence de deux intégrales qui toutes deux deviennent infinies. Ramenons-les aux mêmes limites d'intégration en posant dans la seconde

$$t = \frac{-u}{(u+1)};$$

elle devient

$$\int_{-\varepsilon}^{-1} \frac{(t+1)^n}{t}\,dt = \int_{\varepsilon-\frac{\varepsilon^2}{1+\varepsilon}}^{+\infty} \frac{du}{u(u+1)^{n+1}} = \int_{\varepsilon-\frac{\varepsilon^2}{1+\varepsilon}}^{\varepsilon} + \int_{\varepsilon}^{\infty}.$$

On voit facilement que

$$\int_{\varepsilon-\frac{\varepsilon^2}{1+\varepsilon}}^{\varepsilon} \frac{du}{u(u+1)^{n+1}}$$

tend vers zéro avec ε; on aura donc, pour ε infiniment petit

$$\eta = \frac{h}{\pi}\left[\int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{dt}{t(t+1)^{n}} - \int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{dt}{t(t+1)^{n+1}}\right] = \frac{h}{\pi}\int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{dt}{(t+1)^{n+1}},$$

à la limite

$$\eta = \frac{h}{\pi}\int_{0}^{\infty} \frac{dt}{(t+1)^{n+1}} = \frac{h}{n\pi} = \frac{h}{\alpha}.$$

On pourra donc calculer l'attraction sans tenir compte des bords, en augmentant la dimension du plateau P' d'une longueur $\eta = \frac{h}{\alpha}\cdot$

Si l'angle α est égal à $\frac{\pi}{2}$, la correction est $\frac{2h}{\pi}\cdot$

Il faudra donc, dans le cas particulier réalisé dans notre appareil, calculer l'attraction comme si la densité électrique avait partout la valeur qu'elle a loin des bords, en augmentant le rayon de la base du disque cylindrique de la quantité $\frac{2h}{\pi}$, ce qui conduit bien à l'équation donnée dans le Mémoire.

L'HÉLIUM;

PAR M. WILLIAM RAMSAY.

Au moment de l'éclipse de Soleil, visible dans l'Inde le 18 août 1868, on dirigea le spectroscope pour la première fois sur la *chromosphère,* cette enveloppe lumineuse de gaz, qui entoure le Soleil. Parmi une foule de raies qui occupent des positions bien connues, on en rencontra une, dont la position se rapproche beaucoup des lignes D du sodium; la plupart des observateurs l'ont prise pour cette raie caractéristique. M. Janssen [1] reconnut le premier que la position de cette ligne ne coïncide pas avec celle des lignes D, et il la nomma D_3. La même année, MM. Frankland et Lockyer s'occupaient de l'étude du spectre de la chromosphère (mot inventé par eux pour préciser les idées relatives aux couches superficielles du Soleil), et, n'ayant pas réussi à attribuer la cause de cette ligne à des corps de provenance terrestre, ils nommèrent l'élément hypothétique, qu'ils regardaient comme provenant de source solaire, *hélium,* mot dérivé du grec ἥλιος. Cette dénomination a été acceptée par les astronomes, et il devint désormais plus facile de parler de cette nouvelle ligne spectrale [2].

Depuis cette époque, on a reconnu maintes fois cette raie de l'hélium, et même sans éclipse, on la retrouve avec facilité. Il suffit de projeter l'image du bord du Soleil sur la fente d'un spectroscope de grande dispersion, pour obtenir cette ligne jaune caractéristique.

A la suite de cette découverte, on a observé plusieurs autres lignes dans le spectre de la chromosphère, notamment une raie de longueur d'onde 4471, qui accompagne toujours D_3, et qui ne correspond avec aucune des lignes

spectrales connues des substances terrestres. Les lignes qui se montrent toujours dans le spectre de la chromosphère sont les suivantes (LANDAUER, *Spectralanalyse*, p. 155; 1869) :

7056 (?)	4472 (?)
C 6563 (H)	4340,66 (H)
D_3 5875,98 (?)	4101,85 (H)
5316,87 (?)	3970 (?)
4871,50 (H)	3933,81 (Ca)

Les symboles des éléments auxquels ces lignes appartiennent se trouvent à la suite des chiffres.

Le spectre des protubérances qui s'élancent de temps en temps hors de la chromosphère montre les quatre lignes principales de l'hydrogène et la ligne D_3. La raie 5316,87 appartient à un élément encore inconnu, qui apparaît dans la couronne, atmosphère qui entoure le Soleil, et dont la hauteur est considérable. Les lignes de l'hélium se rencontrent aussi dans plusieurs étoiles fixes et dans quelques nébuleuses.

En 1882, l'astronome italien Palmieri annonça, dans les *Comptes rendus de l'Académie de Naples* [3], qu'il avait découvert l'hélium dans une substance molle, faisant partie d'une lave du Vésuve; il en détermina la longueur d'onde (5875), mais les détails de ses expériences font défaut. Il semble avoir observé la raie de l'hélium sans avoir isolé aucun gaz.

Telles étaient nos connaissances sur ce sujet en 1895.

Au mois de janvier, j'ai eu l'honneur de présenter à la Société Royale, au nom de Lord Rayleigh et au mien, les tentatives que nous avions entreprises pour combiner l'argon, cet élément si inactif, avec d'autres corps simples. Le lendemain matin je reçus une lettre de M. Myers, l'éminent minéralogiste attaché alors au *British Museum*, dans laquelle il me disait :

Je ne sais si vous avez mentionné l'uranium hier, parmi les éléments sur lesquels vous avez expérimenté à propos de l'azote et de l'argon. La présence fréquente de l'azote (?) dans les uranates naturels (voyez HILLEBRAND, *American Journal of Science. Bull. U. S. Geological Survey,* t. LXXVIII, p. 43) me fait penser qu'il serait utile de faire quelques expériences dans cette direction; peut-être les avez-vous déjà essayées, et dans ce cas je vous prie d'agréer mes excuses pour vous avoir rappelé les résultats de Hillebrand.

Je n'avais fait aucune tentative pour recueillir les gaz de l'uranite, mais le conseil de M. Myers avait trop de valeur à mes yeux pour pouvoir le négliger. Je me procurai donc de la clèveïte, minerai norvégien, découvert par M. Nordenskjöld, et contenant un uranate complexe de thorium, d'uranium et de plomb. Je le traitai par l'acide sulfurique étendu et bouillant. Le minerai était attaqué de suite et je fis passer dans une éprouvette le gaz qui se produisait. Mais, à cette époque, nos recherches sur l'argon absorbaient tout mon temps, et ce ne fut qu'au mois de mars qu'il me fut possible d'examiner le gaz recueilli. Pour séparer l'azote, j'ai utilisé la méthode et les appareils qui m'ont servi pour retirer ce gaz de l'argon. J'obtins alors un résidu gazeux qui fournissait, dans un tube de Plücker, un spectre donnant les lignes de l'argon, mais, en outre, une raie jaune et plusieurs autres lignes dans le rouge, le vert, le bleu et le violet. Dans cet ensemble ce fut la ligne jaune qui me frappa le plus et, voulant comparer de suite le nouveau spectre avec celui de l'argon, je produisis dans le spectroscope le spectre de l'argon au moyen d'un tube dont les électrodes étaient en magnésium. J'avais, à ce moment, l'idée d'absorber l'azote au moyen de ce métal. Or, on fabrique le magnésium au moyen du chlorure de magnésium et du sodium; ce fait explique pourquoi le magnésium ordinaire contient une certaine quantité de sodium. Ce métal se volatilise dans le tube de Plücker, et la ligne D se voit de suite dans le spectre avec intensité. Dès lors j'obtins deux lignes jaunes qui ne se

correspondaient pas. Je fus tout d'abord extrêmement surpris de ce phénomène. Était-il possible de douter de la valeur de l'analyse spectrale? Mais, en y réfléchissant, l'idée me parut absurde. En volatilisant quelques morceaux de sel commun dans la flamme du spectroscope, je vis nettement que les deux lignes jaunes étaient de nature différente. M. Crookes, qui eut l'obligeance de déterminer la longueur d'onde de cette nouvelle ligne le soir même (5874,9), m'assurait dans un télégramme, le lendemain, qu'il était question de la ligne D_3, et que, dès cette heure, l'hélium venait se ranger parmi les corps terrestres ([4]) ([5]) ([6]) ([8]).

Deux de mes aides, MM. Norman Collie et Morris Travers, voulurent bien me prêter leur concours pour pousser très activement l'étude de ce nouveau corps simple.

La connaissance de la densité du nouveau gaz était évidemment d'une grande importance, puisqu'elle nous permettrait d'établir son poids moléculaire. La ligne jaune D_3 ayant été observée dans les régions les plus élevées de la chromosphère, il était à soupçonner que la densité de l'hélium ne serait pas très grande. Une détermination faite avec le premier échantillon, qui renfermait encore de l'argon, nous donna le chiffre 3,89, comme densité maximum, rapportée à celle de l'oxygène, cette dernière étant égale à 16 ([7]).

Du rapport entre les chaleurs spécifiques de l'argon à pression constante et à volume constant (1,66) Lord Rayleigh et moi nous avons déduit cette conséquence que l'argon est un gaz monoatomique, de même que la vapeur de mercure. J'ai répété la même expérience avec l'échantillon d'hélium qui m'avait servi à la détermination de la densité, et je pus constater que le rapport était le même qu'avec l'argon. Il faut donc considérer l'hélium, ainsi que l'argon, comme un gaz monoatomique.

En même temps, j'ai fait une comparaison des spectres

de l'argon et de l'hélium. Tout d'abord plusieurs lignes me paraissaient identiques ; mais des recherches ultérieures m'ont démontré que la coïncidence n'est qu'apparente et qu'elles sont séparées grâce à une plus grande diffraction.

Nous abandonnerons maintenant le point de vue historique pour ne plus considérer que les sources et les propriétés de l'hélium.

SOURCES DE L'HÉLIUM.

Les minéraux au moyen desquels M. W.-F. Hillebrand obtenait le gaz qu'il prit pour de l'azote renfermaient tous de l'uranium. Dans le Mémoire que ce savant a publié sur les uranites, dans le *Bulletin of the United States Geological Survey*, t. LXXVIII, p. 43, il donne des analyses très soignées des minerais et de leur contenu en gaz ; ce dernier est formé en grande partie d'hélium. Ces minéraux contiennent pour la plupart l'oxyde d'uranium UO^3, en combinaison avec l'oxyde UO^2, l'oxyde de plomb PbO et l'oxyde de thorium ThO^2, ainsi que des quantités plus faibles des terres rares : cérite, didyme, yttria, etc.

En collaboration avec MM. Norman Collie et Morris Travers, j'ai examiné un grand nombre de substances naturelles en les chauffant dans le vide, de manière à pouvoir recueillir les gaz.

Les minéraux pulvérisés étaient placés dans des tubes en verre de Bohême, dans lesquels on avait fait le vide, au préalable, au moyen d'une pompe à mercure Töpler. Pour empêcher toute trace d'eau et d'acide carbonique de rentrer dans l'appareil, un tube à chaux sodée et un tube à acide phosphorique anhydre étaient interposés entre le tube contenant le minerai et la pompe. Après que tout dégagement avait cessé on portait la température au point de ramollissement du verre.

Un grand nombre des minerais sur lesquels nous avons

expérimenté a fourni de l'hydrogène; M. Travers s'est occupé de cette question et il a montré que cet hydrogène résulte de l'action de la vapeur d'eau sur les oxydes les plus réductibles, tels que l'oxyde ferrique, l'oxyde uranique, etc. En comparant la proportion d'oxyde ferreux, avant de chauffer le minerai, à celle qui reste après l'expérience, il a trouvé que la proportion de fer réduit correspondait exactement à l'hydrogène qui est recueilli.

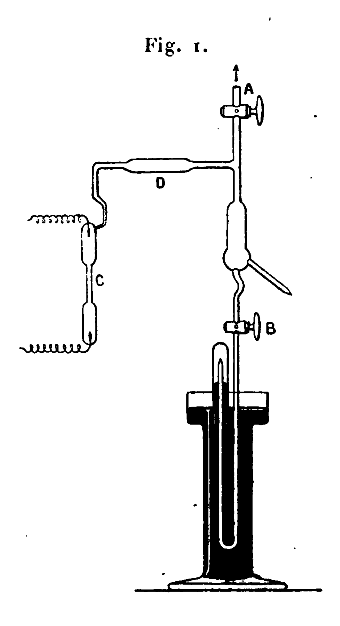
Le procédé que nous avons trouvé le plus avantageux pour isoler l'hélium consiste à absorber l'acide carbonique par une solution de soude caustique, puis à additionner le résidu d'oxygène et à l'exposer ensuite à des étincelles électriques afin de combiner l'hydrogène et d'oxyder les hydrocarbures. On traite alors par de la soude caustique pour absorber l'acide carbonique produit par l'oxydation des composés du carbone, puis l'on fait traverser le gaz par des étincelles d'induction pendant plusieurs heures, pour éliminer l'azote, s'il en existe dans le mélange. Le résidu ne contient que de l'argon et de l'hélium, renfermant encore un excès d'oxygène. Ce dernier est enlevé au moyen du phosphore. Pour cela on remplit un tube de mercure, on fait passer dans le haut un morceau de phosphore sec, qui surnage le mercure; le phosphore est fondu en chauffant légèrement le sommet du tube; et, pendant que le tube est encore chaud, on introduit le mélange gazeux renfermant l'oxygène. Le phosphore brûle de suite et l'oxygène est complètement absorbé. Après que l'acide phosphorique anhydre est déposé on mesure le gaz restant.

Pour examiner le spectre du gaz sans en perdre, la méthode qui nous a semblé la plus commode consiste à employer l'appareil de verre représenté *fig.* 1.

La partie supérieure A de cet appareil est scellée à la pompe Töpler. Lorsqu'on a fait le vide jusqu'au robinet B, de telle sorte que l'étincelle ne passe plus entre les

électrodes du tube Plücker C, on ferme le robinet A et, en ouvrant le robinet B avec précaution, on laisse entrer deux ou trois bulles de gaz dans l'appareil. Le robinet est ensuite fermé et l'on scelle la partie capillaire du tube Plücker; ce dernier est détaché alors de l'appareil. Le gaz qui a pénétré dans le tube Plücker a traversé le tube D, rempli

Fig. 1.



d'acide phosphorique anhydre, afin d'arrêter toute trace d'humidité. Si le gaz à étudier contenait encore des traces d'azote ou d'hydrocarbures, on peut les absorber au moyen d'électrodes d'aluminium, en les échauffant par la décharge jusqu'à leur point de fusion. Le spectre de l'argon ou de l'hélium, fourni par des tubes ainsi préparés, reste alors pur et ne donne pas de raies étrangères.

Le gaz qui reste dans l'appareil n'est pas perdu, car on peut le recueillir au moyen de la pompe et le replacer dans le tube même où il a été pris.

M. Norman Lockyer a examiné de son côté les spectres

des mélanges gazeux retirés de nombreux minéraux; mais sa méthode ne donne pas toujours des résultats positifs, même lorsque ces mélanges contiennent de l'hélium. Pour examiner le gaz, il lui fait traverser un tube capillaire muni d'électrodes interposées entre la pompe et la sphère de verre dur dans laquelle il chauffe le minerai. Nous ferons remarquer que M. Collie et moi nous avons démontré que le spectre de l'hélium ne se reconnaît pas quand ce corps simple est noyé dans un excès de gaz étranger. Il s'ensuit que, lorsqu'il y a dans le minerai de l'hydrogène ou de l'acide carbonique en quantité suffisante, ce qui arrive souvent, le spectre de l'hélium est absolument masqué. Il n'est donc pas certain que ceux des minerais dans lesquels M. Lockyer n'a pas rencontré d'hélium soient absolument exempts de ce corps simple; mais il va sans dire que ses observations de l'hélium sont parfaitement exactes ([9]).

Voici la liste des minerais et des roches dans lesquels nous avons cherché l'hélium avec MM. Collie et Travers. Ceux qui contiennent ce nouveau gaz sont marqués d'une astérisque :

Aeschynite*.
Apatite.
Blende.
Baryto-célestine.
Bröggerite *.
« Blue Clay » (Kimberley),
« Carbon » (Kimberley).
Cérite *.
Cinnabar.
Clèveïte *.
Cobaltite.
Cryolite.
Colophanite.
Columbite.
Eliasite *.
Euxénite.
Fergusonite *.
Gadolinite.
Galène.
Gneiss.
Gummite.
Hjelmite *.
Lanarkite.
Lave d'Islande.
Leadhillite.
Malacon * (contient de l'argon).
Molybdénite.
Monazite *.
Nouménite.
Orangite *.
Orthite *.
Perowskite.

Pechblende *.
Pétalite.
Platine de Sibérie.
» du Brésil.
Plumbocalcite.
Polycrase *.
Pyromorphite.
Samarskite*.
Scheelite.
Scapolite.
Serpentine.
Tantalite *.
Thorite.
Vanadinite.
Wazite.
Wolfram.
Xénotime *.
Yttrotantalite *.
Zircon.

Liste des minerais essayés par M. Lockyer :

Aeschynite *.
Almandine.
Anglésite.
Anhydrite.
Augite.
Bröggerite *.
Bronzite.
Calco-uranite.
Cassitérite.
Célestine.
Calcite.
Charnockite.
Chromite.
Clèveïte *.
Columbite.
Crocidolite.
Cupro-uranite.
Cyanite.
Éliasite *.
Enstatite.
Euxénite.
Fergusonite *.
Franklinite.
Gadolinite.
Gahnite.
Giégiélite.
Granite.
Gneiss.
Graphite.
Gummite *.
Hématite.
Hjelmite *.
Hornblende.
Hyperstène.
Ilménite.
Iridosmine.
Keilhauite.
Ludwigite.
Magnésite.
Magnétite.
Minium.
Monazite *.
Obsidienne.
Olivine.
Olivine-enstatite.
Orangite *.
Orthite.
Pechblende.
Polycrase *.
Pyrochlore *.
Quartz.
Rhodonite.
Samarskite *.
Schorlomite.
Sphène.
Staurolite.
Thorite.
Thoro-gummite *.

Uranite *.
Urano-circite.
Uranophane.
Wulfénite.
Wolfram.
Xénotine.
Yttro-gummite *.

On remarquera ce fait important que tous les minerais qui fournissent de l'hélium renferment de l'uranium, de l'yttrium, du thorium, ou un mélange de ces trois métaux. Le malacon, qui donne de l'argon mélangé d'hélium, mais qui contient l'argon en grand excès, est formé d'un silicate de zirconium hydraté, de la formule

$$3(ZrO^2, SiO^2), H^2O.$$

Il ne contient pas d'uranium et il est le seul minerai qui donne de l'argon en notable quantité.

Les différents minéraux fournissent des quantités très variables de gaz; ainsi, l'uranite que M. Hillebrand avait analysé, et dont il a eu l'obligeance de m'adresser un échantillon, donnait $13^{cc},5$ d'hélium par gramme; une clèveïte de provenance norvégienne contenait $6^{cc},1$; un échantillon de bröggerite ne donne que $1^{cc},8$ et il y a des minerais, comme, par exemple, le pechblende de Cornouailles, qui ne fournissent que des traces de gaz.

Dans quel état l'hélium se trouve-t-il combiné dans ces minerais? Est-il vraiment en combinaison, ou existe-t-il simplement à l'état de solution? Pour répondre à cette question, nous allons mentionner trois expériences, qui, si elles ne fournissent pas une réponse définitive, méritent cependant d'être décrites.

Un échantillon de gaz, retiré de la bröggerite par l'action de la chaleur seule, sans aucun traitement par les acides, avait la densité 11,9. Cette densité élevée doit être attribuée à la présence de l'anhydride carbonique; car, après traitement par la soude caustique, la densité s'abaissait à 2,105. Un fragment d'éponge de palladium, préparé par la réduction du chlorure au moyen de l'hydro-

gène au rouge sombre, fut introduit dans ce gaz pour absorber l'hydrogène qu'il pouvait contenir. La contraction ne dépassa pas un trentième. La densité du gaz s'éleva dès lors à 2,28. Or, s'il pouvait être question d'un composé de l'hélium, il est bien improbable qu'un tel traitement l'eût décomposé. Dans ce traitement on n'avait fait que séparer la plus grande partie de l'hydrogène libre. Mais le résidu pouvait être regardé comme un corps composé. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons mis le gaz résiduel en présence d'oxyde de cuivre porté au rouge, puis nous l'avons fait passer dans un tube rempli d'anhydride phosphorique, pour absorber l'eau, s'il s'en était formé. Le tube a gagné $0^{gr},0016$, ce qui correspond à l'oxydation d'environ 2^{cc} d'hydrogène. Il est presque certain que cet hydrogène avait échappé à l'absorption par le palladium, car la quantité ne correspond à aucun hydrure défini. Ces expériences établissent donc que le nouveau gaz n'est pas un hydrure.

Cependant, s'il existait un rapport entre le volume de l'hélium et celui de l'hydrogène qui parfois se dégagent ensemble dans le traitement des minerais par l'acide sulfurique, l'existence d'une combinaison deviendrait vraisemblable. Les expériences que nous avons établies, pour vérifier cette idée, nous ont démontré que souvent l'hydrogène n'est pas un produit de la réaction. On peut toujours dire que la réduction des peroxydes fait rentrer l'hydrogène en combinaison; mais cette supposition nous paraît bien peu probable ([18]).

Une autre réponse à cette question nous est fournie par une expérience due à M. Tilden (*Proc. Roy. Soc.*, t. LIX, p. 218). Ayant chauffé un échantillon de clèveïte à 400°, dans le vide, M. Tilden l'exposa à l'action de l'hélium impur, préparé par l'action de la chaleur sur un échantillon de la même clèveïte.

Le gaz retiré de la clèveïte fut d'abord traité par de la

potasse caustique pour absorber l'acide carbonique, puis par du chlorure de calcium, pour le débarrasser de l'humidité. Il maintint ensuite la clèveïte à une température de 100° en contact avec ce gaz, sous la pression de 7 atmosphères, pendant dix-huit heures. Après ce traitement, le minerai fournit, à la température de 360°, une petite quantité d'hélium, soit $\frac{1}{7}$ environ de son volume.

De l'uranate de plomb artificiel, traité de la même façon, ne fournit par la suite aucun dégagement gazeux. Cette expérience paraît prouver que la clèveïte peut absorber l'hélium sous pression; mais il ne m'est pas démontré que l'hélium extrait n'était pas une fraction de celui qu'il contenait tout d'abord, et qui ne s'était pas dégagé lorsqu'on avait chauffé le minerai la première fois. Des expériences semblables, répétées par nous, et dans lesquelles le minerai avait été porté au rouge, puis placé dans une atmosphère d'hélium pur à la pression ordinaire, ne nous ont fourni aucune trace d'hélium absorbé. Peut-être une température moins élevée et une pression plus forte étaient-elles favorables à l'absorption, ainsi que cela s'est produit dans les expériences de M. Tilden ([29]).

La troisième expérience se rapporte à un autre minéral, la fergusonite. Ce minéral est transparent en lames minces; sous le microscope, il ne présente aucune trace de structure cristalline, bien que ces cristaux soient volumineux, ayant la forme de sphénoïdes quadratiques. Il est parfaitement homogène et ne montre pas de bulles semblables à celles que l'on rencontre parfois dans le cristal de roche. Mais, dès qu'on le chauffe à 500°, il devient incandescent et cède la plus grande partie de son hélium. Après l'incandescence, la densité diminue de 5,619 à 5,375. Or, il existe d'autres minerais qui s'échauffent dans des circonstances semblables : tels sont la gadolinite et l'aeschinite; mais ils ne deviennent pas incandescents et le premier ne fournit pas d'hélium, tandis que

le second n'en produit que des traces. En outre, les densités des minéraux calcinés sont plus grandes qu'avant l'expérience. La Table suivante donne la composition du gaz qui se produit avec chacun de ces minéraux :

	Gaz en centimètres cubes par gramme.				
	H^2	CO	CO^2	N^2	He
Fergusonite ...	0,078	»	0,245	0,027	1,080
Gadolinite.....	0,700	0,011	1,060	»	»
Aeschinite.....	0,458	»	0,215	»	0,243

	Densité		Perte en poids par échauffement.
	avant.	après.	
Fergusonite	5,619	5,375	»
Gadolinite..........	4,289	4,371	0,82
Aeschinite..........	4,685	4,795	1,018

Nous avons déterminé la perte de chaleur de la fergusonite pendant son incandescence, en brûlant de l'hydrogène sous un petit creuset dans un calorimètre, et en répétant ensuite la même expérience lorsque le creuset renfermait une quantité pesée de fergusonite. La moyenne de quatre expériences démontre qu'en devenant incandescent le minéral perd 809^{cal} par gramme. On peut regarder cette différence comme la chaleur de décomposition de la fergusonite au moment où elle perd son hèlium. Cette expérience semble démontrer que l'hélium forme une véritable combinaison avec la fergusonite ([44]).

Nous avons rencontré aussi le gaz hélium dans un fer météorique, du moins, dans l'échantillon d'Augusta County, Virginia (États-Unis). Cette météorite contient aussi de l'argon en quantité considérable ([01]). Mais nous n'avons rencontré ni argon, ni hélium dans six autres météorites (Greenbriar County, Toluca, Charca, Rancho de la Pila, Obernkirchen et Winnebags County (Iowa).

La météorite d'Augusta County fournit 45^{cc} de gaz pour 60^{gr} de matière. Le gaz consistait en un mélange d'hydrogène et d'anhydride carbonique, contenant $0^{cc},5$ d'argon mélangé avec une trace d'hélium. Il n'est pas surprenant que l'hélium se trouve dans une météorite, car on sait qu'il existe dans le Soleil et les étoiles ([42]) fixes; au contraire, le spectre de l'argon n'a jamais été remarqué dans la lumière émise par aucun corps céleste ([36]).

Quant à son absence dans les autres météorites, cela tient peut-être à la nature même de la météorite. Celles qui ne renferment pas d'hélium proviennent sans doute d'astres qui n'en contiennent pas. Mais on comprend que sur ce point nous ne puissions apporter aucune certitude.

La troisième source de l'hélium nous est fournie par les eaux minérales. Dans le Mémoire sur l'argon publié par Lord Rayleigh et l'auteur de cet Article, nous avons décrit une expérience faite au moyen des gaz des sources thermales de Bath, ancienne ville romaine. L'azote qui restait, après que l'oxygène et l'acide carbonique avaient été enlevés, avait une densité un peu plus grande que celle de l'azote pur et un peu plus faible que celle de l'azote atmosphérique. Le résidu, débarrassé de l'azote, n'était plus que de 1,85 pour 100 et, examiné au spectroscope, il donnait les lignes caractéristiques de l'argon, mais, en outre, les lignes de l'hélium ([28]). La quantité, déterminée au moyen de la réfraction, ne surpasse pas 8 pour 100 de l'argon. L'hélium constitue donc 1,2 pour 100 du mélange gazeux primitif ([35]).

D'autres savants ont trouvé l'hélium dans diverses sources minérales ([22]). Sa présence a été constatée par M. H. Kayser, dans les sources de Wildbad, dans la Forêt-Noire ([19]). MM. Troost et Bouchard l'ont reconnu dans les gaz qui s'échappent des sources de Cauterets (Basses-Pyrénées) ([20]). Ces auteurs ont signalé l'existence de nouvelles lignes dans le spectre de ce gaz, mais M. Tra-

vers et moi nous n'avons pas retrouvé ces lignes dans les échantillons que nous avons rapportés de Cauterets. Le gaz semble se rapprocher, comme composition, de celui du puits de Bath.

MM. Troost et Ouvrard ont aussi signalé la présence de l'hélium dans certaines sources sulfureuses ([21]).

L'eau ordinaire ne contient pas d'hélium. Les eaux chaudes naturelles ne le renferment même pas toujours. Ainsi les gaz qui s'échappent des sources bouillantes d'Islande n'en donnent aucune trace. Les eaux hépatiques d'Harrogate et de Strathpeffer (Écosse) ne le contiennent pas non plus ([36]). MM. Troost et Bouchard croient, et je partage leur opinion, que la présence de l'hélium dans les eaux des puits indique la nature des roches à travers lesquelles les eaux s'écoulent. Il est assez curieux de remarquer que l'hélium ne se rencontre que dans les eaux chaudes.

L'hélium se trouve-t-il dans l'air atmosphérique? M. Kayser, ayant découvert l'hélium dans les puits de Wildbad, se mit à le chercher dans l'air de Bonn ([19]). Il dit qu'il l'a trouvé dans l'argon extrait, et qu'il y existe en quantité minime. Il a observé D_3 et il a pu photographier la ligne 3389. M. S. Friedländer avoue aussi qu'il a remarqué six des lignes de l'hélium, outre la ligne D_3, dans le spectre de l'argon, séparé de l'air atmosphérique. Mais Lord Rayleigh et moi nous l'avons maintes fois cherché très soigneusement dans l'air, et nous n'avons jamais réussi à le rencontrer. Parmi les nombreuses expériences que nous avons faites, je tiens à en décrire une dont Lord Rayleigh est l'auteur.

La solubilité de l'hélium dans l'eau n'est qu'un sixième de celle de l'argon. Par une méthode de solutions fractionnées, il doit être possible de dissoudre la plus grande quantité de l'argon dans l'eau et de laisser un résidu, dans lequel la teneur en hélium irait en augmentant. Ayant pris environ 60^{cc} d'argon atmosphérique, Lord Ray-

leigh l'introduisit dans un flacon qui contenait de l'eau bouillie, c'est-à-dire débarrassée de gaz en solution. Après plusieurs dissolutions, il ne restait que $1^{cc},5$ de gaz, qui devait contenir la plus grande quantité de l'hélium, s'il y en avait. Le spectroscope ne révéla dans ce résidu aucune des lignes caractéristiques de l'hélium ([28]).

M. Collie et moi nous avons entrepris sur l'hélium des expériences du même genre. A cause de sa faible densité, l'hélium doit se diffuser avec une rapidité trois fois plus grande que l'argon. Nous avons opéré la diffusion méthodique avec de l'argon atmosphérique et, après trente diffusions, nous avons examiné le spectre des deux ou trois premières bulles que l'on recueillait. Ce gaz ne présentait aucune des raies de l'hélium ([39]).

M. G. Johnstone Stoney [*Of atmospheres upon planets and satellites. Trans. Roy. Dublin Society,* t. VI (2), p. 305; 1897] a essayé de donner une explication des faits relatifs à l'existence d'une atmosphère d'oxygène, d'azote, d'argon, d'anhydride carbonique, de vapeur d'eau et d'ammoniaque sur la Terre et de l'absence d'atmosphère sur la Lune, ainsi que de l'existence de l'atmosphère solaire, qui renferme de l'hydrogène, de l'hélium et d'autres gaz plus lourds. En supposant que la température soit — 66° à l'extérieur de notre atmosphère, il montre que, selon la théorie cinétique des gaz, la vitesse moyenne d'une molécule d'hydrogène serait 1603^{m} par seconde et celle de l'hélium 1133^{m}; tandis qu'un corps doué d'une vitesse de $10^{km},5$ par seconde ne pourrait pas rester sur la Terre, mais s'échapperait dans l'espace. Or, parmi la foule de molécules d'hydrogène et d'hélium, il y en a qui possèdent une vitesse qui surpasse $10^{km},5$ par seconde et qui peuvent quitter la Terre. De la même manière il démontre que la vitesse nécessaire pour qu'une même molécule quitte la Lune serait $2^{km},8$ par seconde, d'où il s'ensuit que la Lune ne peut retenir sur sa surface aucun gaz d'une densité moindre de trente-neuf fois celle

de l'hydrogène. D'après cela un gaz peut s'échapper de la planète qu'il entoure lorsque la vitesse moyenne de ses molécules ne surpasse pas de un dixième celle qu'il doit posséder pour s'éliminer en dehors de son attraction. M. Stoney ne prétend pas que les molécules de vapeur d'eau, par exemple, dont la vitesse moyenne doit devenir vingt fois celle qu'elles possèdent en réalité, ne peuvent pas échapper à l'attraction de notre Terre, mais seulement que cela est très rare, et que notre atmosphère ne souffre aucune perte considérable par suite de leur départ.

PRÉPARATION DE L'HÉLIUM.

La plus grande difficulté de cette préparation tient à la rentrée de l'air atmosphérique dans les appareils. La présence de l'argon est fatale, car on ne peut en débarrasser l'hélium sans avoir recours à la diffusion méthodique, opération très longue et très pénible.

M. Hillebrand a décomposé les minéraux par l'acide sulfurique étendu bouillant; mais cette méthode, bien qu'elle donne le meilleur rendement, est pénible lorsqu'il s'agit de préparer une grande quantité d'hélium. Il faut d'abord pulvériser de grandes quantités de minerai, ce qui demande beaucoup de temps, si l'on agit sur des kilogrammes. Ensuite, il faut continuer l'ébullition pendant plusieurs jours au moyen de vaisseaux assez grands, dans lesquels il n'est pas facile de maintenir le vide.

Nous avons trouvé qu'il vaut mieux, lorsqu'il n'est pas nécessaire de retirer tout l'hélium du minerai, chauffer ce minéral dans un tube de verre dur, après avoir raréfié l'air au préalable au moyen de la pompe Töpler. Puisque le mélange gazeux qui se produit contient de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, il est nécessaire de lui faire traverser une solution de potasse caustique très concentrée, puis un tube rempli d'anhydride phosphorique.

On peut encore fondre le minerai avec du sulfate acide de potassium, dans des flacons de verre dur; mais l'opération est plus délicate et il est difficile d'empêcher souvent quelque perte de gaz, car il arrive parfois que les flacons se cassent pendant la préparation.

Afin de purifier l'hélium, il faut ensuite le faire circuler à travers des tubes remplis d'oxyde de cuivre chauffé, pour le débarrasser de son hydrogène. Puis, comme il contient quelquefois de l'azote, on interpose un tube à magnésium pour l'en débarrasser. S'il renferme des hydrocarbures, ils sont brûlés, et l'acide carbonique est absorbé par la chaux sodée; l'eau est retenue enfin par de l'acide phosphorique anhydre. Pour manier l'hélium il convient de se servir de vaisseaux de verre sur le mercure. On doit éviter l'eau, car il faut prendre toutes les précautions possibles pour empêcher l'entrée d'air atmosphérique. S'il ne s'agit que de 50^{cc} d'hélium, on peut le purifier au moyen d'une série d'étincelles électriques, én présence de soude caustique. On introduit le gaz dans une grande éprouvette, on le mélange avec quelques centimètres cubes d'oxygène, préparé au moyen du permanganate de potassium, sur la cuve à mercure; on dispose les électrodes dans de minces tubes de verre, courbés en U, remplis de mercure et terminés par des fils de platine scellés à travers le verre. On introduit quelques gouttes de soude caustique, puis on fait passer l'étincelle d'une bobine Ruhmkorff, durant plusieurs heures. Ayant rempli une grande éprouvette avec du mercure, on y introduit un morceau de phosphore et, en échauffant le sommet du tube, on fait fondre le phosphore. Pendant qu'il reste fondu, on transvase le gaz dans le tube, en se servant d'une pipette à gaz. L'oxygène en excès s'unit au phosphore, très tranquillement, et, dès que les vapeurs d'anhydride phosphorique se sont déposées, le gaz est pur.

Nous n'avons pas trouvé d'absorbant pour l'oxygène, en

dehors du phosphore, qui ne contamine pas le gaz restant.

Pour conserver de grandes quantités d'hélium à l'abri de l'air, nous avons trouvé avantageux de construire de grands tubes de $0^m,40$ de longueur, avec un diamètre de $0^m,05$, étirés en pointe capillaire à chaque extrémité. On attache à l'extrémité inférieure un long tube de caoutchouc portant un entonnoir à mercure. Ayant rempli le tube avec du mercure, on abaisse ensuite l'entonnoir, pour faire entrer le gaz. Finalement on le scelle aux deux extrémités.

PROPRIÉTÉS DE L'HÉLIUM.

Densité. — Le premier essai de détermination de la densité de l'hélium nous a donné, ainsi que nous l'avons vu précédemment, le chiffre 3,89; mais l'échantillon contenait de l'argon ([7]). M. Collie et moi nous avons retiré du gaz de la bröggerite et nous en avons déterminé la densité, après disparition de l'acide carbonique et de l'hydrogène. Il nous a donné le chiffre 2,481. Il contenait encore de l'azote que nous avons éliminé au moyen de magnésium métallique au rouge. La densité descendit alors à 2,152. Ce gaz fut retiré de la bröggerite par calcination seule. Une autre portion du même échantillon gazeux de la bröggerite fut mélangée avec du bisulfate de potassium et chauffée. Après purification, la densité du gaz fut exactement la même, 2,187. Le gaz de la clèveïte ne contenait pas d'azote et, après purification, pas d'hydrogène, ni d'anhydride carbonique; sa densité était 2,181. Les trois échantillons étant réunis et pesés dans un plus grand ballon, la densité moyenne a été trouvée de 2,218. Comme nous le verrons plus tard, ces échantillons contenaient tous une certaine quantité d'argon ([18]) ([31]).

M. N.-A. Langlet, élève de M. Clève, a aussi déterminé la densité d'un échantillon de gaz retiré de la clèveïte, en le chauffant avec du bisulfate de potasse, dans

un courant d'anhydride carbonique, préparé au moyen du carbonate de manganèse. Il a trouvé pour densité du gaz 2,00. Cet échantillon paraît avoir été d'une pureté rare ([11]), ([24]).

La densité de l'hélium, purifié par la diffusion méthodique pour le débarrasser complètement de l'argon, est un peu plus faible. M. Travers et moi nous avons trouvé le chiffre 1,98 pour un premier échantillon et 1,99 ([45]) pour un second. Les densités plus élevées trouvées par M. Collie et moi, ainsi que celle donnée par M. Langlet, se rapportent à un mélange renfermant encore de l'argon.

Rapport entre les chaleurs spécifiques sous pression constante et à volume constant ([7]), ([18]), ([24]). — D'après la loi d'Avogadro et d'Ampère, la densité donne immédiatement le poids moléculaire; mais cela ne nous indique pas la grandeur du poids atomique. Puisque la densité de l'hélium est 1,98, le poids moléculaire est nécessairement 3,96. Si le gaz est monoatomique, c'est-à-dire si les molécules ne sont formées chacune que d'un atome, le poids atomique est aussi 3,96. Mais, d'un autre côté, si les molécules sont diatomiques, comme celles de l'hydrogène, le poids atomique est représenté par le même chiffre que la densité, savoir, 1,98. Malheureusement, nous n'avons réussi à obtenir aucun composé défini de l'hélium, qui pourrait fixer ce point.

Cependant, Clausius a montré que, posant K pour l'énergie du mouvement de translation des molécules d'un gaz, et H pour la somme de leur énergie cinétique,

$$\frac{K}{H} = \frac{3(C_p - C_v)}{2C_v},$$

formule dans laquelle C_p et C_v représentent les chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant. Or, si le rapport entre C_p et C_v est $1:1\frac{2}{3}$, il s'ensuit que $K = H$, c'est-à-dire que toute l'énergie cinétique du gaz

est produite par le mouvement translatoire de ses molécules. Voici l'explication qui suffit pour le mercure et qui, par analogie, suffirait aussi pour l'hélium.

Comme dans le cas de l'argon, nous avons mesuré ce rapport par la méthode de Kundt, en déterminant la vitesse du son dans ce gaz. Ce rapport peut être obtenu en se servant de l'équation

$$n\lambda = v = \sqrt{\frac{e}{d}(1 + \alpha t)\frac{C_p}{C_v}},$$

où n est le nombre de vibrations par seconde, λ la longueur d'onde du son, v la vitesse, e l'élasticité isothermique, d la densité, C_p et C_v les chaleurs spécifiques.

Lorsqu'on compare deux gaz à la même température, dont chacun suit la loi de Boyle et Mariotte, et lorsque chaque gaz transmet le même son, le rapport des chaleurs spécifiques se déduit de l'équation simplifiée

$$\frac{\lambda^2 d}{\lambda'^2 d'} = \frac{1,408}{x},$$

où, par exemple, λ et d se rapportent à l'air, dont le rapport, selon les observations de Röntgen, Wüllner, Kayser, Jamin et Richard, est 1,408.

Dans nos expériences, nous avons employé un tube ayant une longueur de 1^m, et un diamètre de $0^m,009$; la longueur de la tige de verre qu'on frottait était $0^m,58$. Pour l'air, la demi-longueur des ondes était $36^{mm},04$, à $20^o,1$; pour l'hélium, $101^{mm},5$, à la même température. Le rapport des chaleurs spécifiques est donc 1,652, chiffre qui établit suffisamment l'accord avec le rapport théorique, 1,667. Il s'ensuit, en conséquence, que l'hélium est un gaz monoatomique, comme la vapeur de mercure et l'argon. On peut aussi tirer cette autre conclusion que son poids atomique est le double de sa densité, soit 3,96.

DILATATION DE L'HÉLIUM ([27]).

Bien que les conclusions précédentes rendent vraisemblable la monoatomicité de l'hélium, on a supposé, sans preuves, que ce gaz suit les lois de Boyle-Mariotte et de Gay-Lussac. Les expériences qui portent sur ce sujet ont été exécutées dans mon laboratoire par MM. Kuenen et Randall, pour les hautes températures, et par M. Olszewski, de Cracovie, pour les températures très basses. La méthode, dans les deux cas, était celle du thermomètre à gaz. MM. Kuenen et Randall ont mesuré le coefficient de dilatation en déterminant la pression à 0°, et ensuite à 100°, 131°,6, 183°,9 et 236°,35. A 0°, la pression de l'hélium était 567^{mm},02, et à 100°, 775^{mm},18; le coefficient de dilatation était donc 0,003665, chiffre normal. Pour faire la comparaison à des températures plus élevées, ils ont calculé la température en se servant de l'instrument comme d'un thermomètre à hélium, et ils ont trouvé 132°,2, 184°,1 et 236°,9, au lieu des chiffres déjà donnés, ce qui prouve que l'hélium conserve son coefficient aux températures élevées.

M. Olszewski ([34]), en faisant des tentatives pour liquéfier l'hélium (*vide infra*), a saisi cette occasion pour comparer les thermomètres à hydrogène et à hélium, entre les températures —182° et —210°. La concordance est bonne, et il conseille l'emploi d'un thermomètre à hélium pour mesurer les températures les plus basses. En effet, MM. Olszewski et Estreicher ont déterminé les points d'ébullition des gaz de l'air au moyen d'un thermomètre à hélium, et ils les ont trouvés identiques avec ceux donnés par un thermomètre à hydrogène.

Il résulte donc de ces expériences que la dilatation de l'hélium est normale entre les températures —210° et +237°.

ESSAI DE LIQUÉFACTION DE L'HÉLIUM ([34]).

L'hélium reste maintenant le seul gaz qui n'ait jamais été liquéfié.

M. Olszewski, à qui j'envoyai 100^{cc} d'hélium presque pur, l'a soumis à une pression de 140 atmosphères, en le refroidissant à la température d'ébullition de l'oxygène, à la pression atmosphérique, — 182°,5. Même en abaissant la pression subitement, il ne se manifestait aucune trace de liquide. L'expérience a été conduite encore plus loin. On a amené l'hélium à la température de l'air solide, soit — 225°, sous la pression de 150 atmosphères, puis on a laissé la pression revenir subitement jusqu'à 1 atmosphère, ce qui correspond à une température de — 265°, si l'on suppose qu'il n'y a pas eu gain de chaleur à travers les parois du tube dans lequel se trouve l'hélium comprimé. A cette température très basse, qui ne surpasse le zéro absolu que de 7° ou 8°, aucun signe de liquéfaction n'a été observé. Cette résistance à la liquéfaction tient sans doute à la constitution monoatomique de l'hélium; car, possédant une densité presque double de celle de l'hydrogène, on aurait pu croire qu'il se fût liquéfié à une température plus élevée que celle de ce dernier, soit — 243°,5.

RÉFRACTION DE L'HÉLIUM ([28]), ([44]).

Les premières mesures de l'indice de réfraction de l'hélium sont dues à Lord Rayleigh. Pour cela, il a comparé les pressions auxquelles il faut soumettre l'air et l'hélium, de telle sorte qu'elles équilibrent les retards des rayons qui traversent deux tubes d'égale longueur, l'un contenant l'hélium, l'autre l'air.

Les appareils avec lesquels Lord Rayleigh a fait ses premières expériences, et qui se trouvent décrits dans les

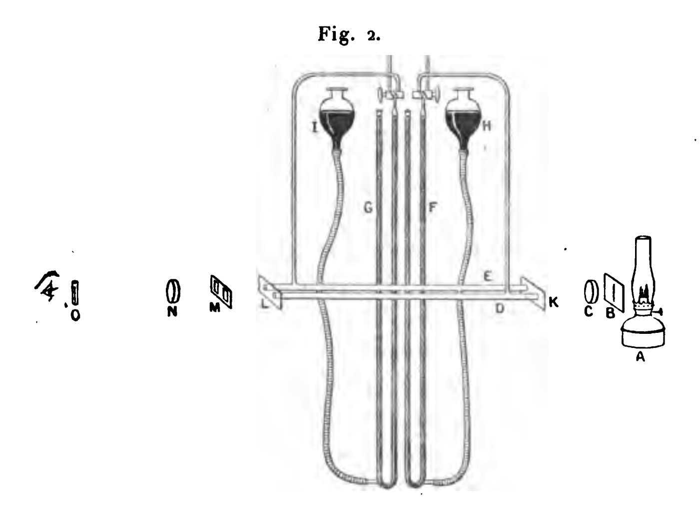
Proceedings of the Royal Society, t. LIX, p. 201, sont beaucoup plus grands que ceux dont il s'est servi ultérieurement, et que ceux que nous avons utilisés pour nos expériences. Nous donnerons une description de ce dernier appareil.

Le principe repose sur l'interférence de deux rayons de lumière, qui passent à travers deux fentes parallèles et verticales placées devant l'objectif d'une lunette. S'il n'y a qu'une fente, et si la source de la lumière, soit un point éloigné, soit une ligne verticale, forme un foyer, on voit que cette lumière est douée d'une certaine largeur, due à la *diffraction*, et inverse de la largeur de la fente. Soient deux fentes égales et parallèles, entre lesquelles la distance est un multiple considérable de la largeur de chacune; le champ de vue est traversé par des bandes, dont la largeur varie inversement comme la distance entre les fentes. Si quelque circonstance cause le retard d'un des rayons, relativement à l'autre, les bandes se déplacent comme à l'ordinaire et, pour les replacer, il faut compenser ce retard, en changeant la pression du gaz dans un des tubes qui renferment les gaz.

On aura une idée de l'appareil d'après la *fig.* 2. A est une lampe ordinaire à pétrole; B est la fente qui doit être très régulière : pour cela, on la coupe avec un rasoir bien tranchant sur une feuille d'étain, montée sur verre; C est une lentille pour rendre les rayons parallèles; D est un des tubes communiquant avec le manomètre F à droite, et E l'autre tube, que l'on peut mettre en communication avec l'autre manomètre G, à gauche. En élevant ou en abaissant les réservoirs à mercure, H et I, on peut faire varier les pressions dans les deux tubes. Les tubes sont fermés par des plaques de verre à faces parallèles K et L. Les deux fentes se trouvent en M; une lentille N sert à concentrer la lumière sur une lentille cylindrique O, à travers laquelle on observe les

franges. Une partie de la lumière passe au-dessus des tubes, donnant des franges stationnaires : en faisant coïncider les franges qu'on voit à travers les tubes avec les franges stationnaires, on obtient une observation. Cela fait, on abaisse la pression dans un des tubes; les franges infé-

Fig. 2.



rieures se déplacent d'un côté, et il faut abaisser la pression dans l'autre tube, jusqu'à ce que les franges deviennent encore visibles et jusqu'à ce qu'elles coïncident à nouveau avec les franges fixes. On obtient ainsi les deux différences de pression; les indices de réfraction des gaz sont en raison inverse.

Pour l'indice de réfraction de l'hélium, Lord Rayleigh, faisant les mesures avec un échantillon que je lui avais donné, a trouvé le chiffre 0,146, en prenant celui de l'air comme unité; mais il est presque certain que cet échantillon renfermait de l'argon, ainsi que nous le verrons plus loin.

Pour l'indice de réfraction de l'hélium totalement débarrassé d'argon, M. Travers et moi ([43]) nous avons trouvé, par rapport à l'hydrogène :

1° 0,2593.
0,2640.
0,2612,

soit une moyenne de 0,2615.

2° Ce même échantillon a été comparé avec un autre, débarrassé aussi de l'argon, mais retiré d'un autre minerai et purifié séparément par diffusion; le rapport entre les deux était $\frac{1000}{1004}$.

En multipliant le chiffre 0,2615 par le rapport entre l'hydrogène et l'air, soit 0,4733, on obtient, pour la réfraction de l'hélium, 0,1238.

3° Ayant mélangé les deux échantillons, nous avons répété la détermination. La moyenne de deux observations est 0,1253. La moyenne de toutes nos déterminations avec l'hélium pur est donc de 0,1245 ([44]).

On voit donc que la réfraction de l'hélium est la plus faible de celles de tous les corps gazeux. La plus voisine est celle de l'hydrogène, qui est, cependant, presque quatre fois plus grande.

VISCOSITÉ DE L'HÉLIUM ([28]).

Une détermination de la viscosité de l'hélium a été exécutée par Lord Rayleigh, en faisant passer le gaz à travers un tube étroit de 1^m de longueur. En prenant la viscosité de l'air comme unité, celle de l'hélium est 0,96. Il n'y a rien d'extraordinaire dans ce chiffre.

VITESSE DE DIFFUSION DE L'HÉLIUM ([39]).

M. Collie, M. Travers et moi nous avons eu fréquemment l'occasion de comparer la vitesse de diffusion de l'hélium avec celle d'autres gaz. Cette méthode nous servait à déterminer indirectement la densité d'un gaz. Mais, lorsque l'échantillon contient une certaine quantité d'un

gaz plus lourd, par exemple de l'azote ou de l'argon, la densité déterminée par pesées est nécessairement toujours plus grande que celle déduite de la diffusion. Il va sans dire que le gaz le plus léger diffuse le premier, avec une plus grande vitesse, tandis que le gaz le plus lourd reste en grande partie dans le réservoir. Par conséquent, pour tirer une conclusion, relative à la vitesse de diffusion de l'hélium, il est important d'expérimenter sur un échantillon pur.

Nous pouvons citer trois expériences, dans lesquelles l'hélium était sensiblement pur, et dans lesquelles nous avons mesuré la vitesse de diffusion, ayant en même temps pris la densité de ce gaz par la méthode de la balance.

1° Vitesse de diffusion :

Hydrogène, 181^s; Hélium, 246^s,6.

Densité déduite de la vitesse	1,871
Densité déterminée en poids	2,080
Rapport entre les deux densités	100:111,2
Excès pour 100	11,2

2° Vitesse de diffusion :

Hydrogène, 492^s,3; Hélium, 662^s,5.

Densité déduite de la vitesse	1,826
Densité déterminée en poids	2,049
Rapport entre les deux densités	100:112,2
Excès pour 100	12,2

3° Vitesse de diffusion :

Hydrogène, 281^s,3; Hélium, 377^s,0.

Densité déduite de la vitesse	1,811
Densité déterminée en poids	2,021
Rapport entre les deux densités	100:111,6
Excès pour 100	11,6

Si nous acceptons pour la densité véritable de l'hélium le chiffre 1,98, le rapport n'est pas sensiblement altéré.

L'excès devient alors 9,3, et nous pouvons en conclure que l'hélium possède une vitesse de diffusion environ 10 pour 100 plus grande que celle qu'on peut déduire en tenant compte de sa densité réelle.

Nous croyons devoir rapporter ici les expériences que nous avons faites sur l'homogénéité de l'hélium ([39]). Pouvions-nous considérer l'hélium comme un seul élément? M. Lockyer et, indépendamment, MM. Runge et Paschen estimaient qu'il y avait peut-être, dans ce gaz, deux ou plusieurs éléments.

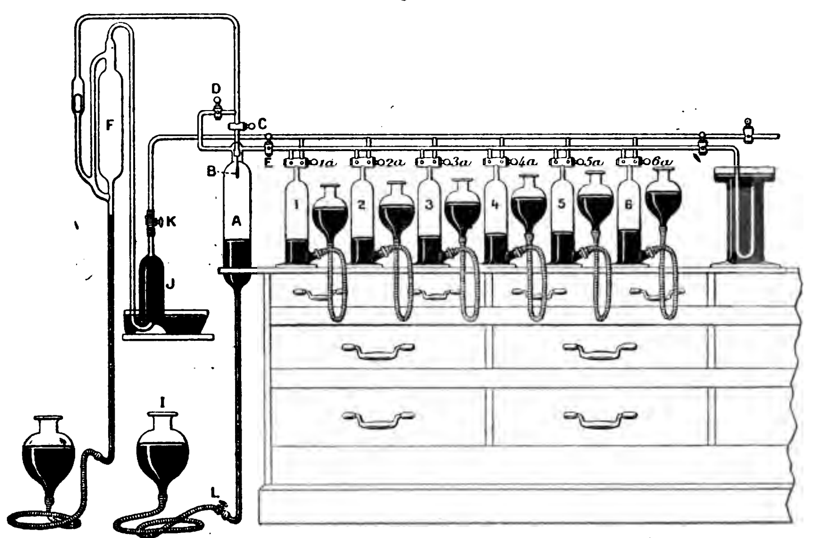
Pendant l'été de 1896, M. Collie et moi nous avons essayé d'élucider cette question au moyen d'expériences sur la diffusion méthodique. Cette méthode présuppose que, s'il y a deux gaz, leurs densités sont différentes. Après beaucoup de tentatives et d'essais sur différentes matières poreuses, nous avons trouvé qu'un tuyau de pipe ordinaire fournissait les meilleurs résultats. Le gypse est trop poreux, tandis que le graphite ne possède pas un grain assez fin. L'extrémité du tuyau de pipe a été scellée au moyen du chalumeau oxhydrique, et ce cylindre a été disposé de telle manière qu'il se trouvât dans un vaisseau de verre dans lequel nous pouvions faire arriver le gaz. La portion qui passait à travers la terre cuite se rendait dans une pompe Töpler; après qu'on l'avait enlevée on pouvait extraire le résidu, de telle façon qu'il nous était facile d'achever une séparation méthodique.

Nous avons ainsi réussi à séparer le gaz en deux parties : celle qui passait la première avait une densité de 2,057, tandis que les dernières portions donnaient 2,452. Mais les deux échantillons fournirent le même spectre, bien qu'il fût possible de reconnaître nettement le spectre de l'argon dans la partie la plus dense.

Au commencement de l'hiver de 1897, M. Travers et moi nous avons repris cette recherche ([48]). Nous nous sommes servis d'appareils beaucoup plus grands, et nous

avons opéré avec plus de 2^{lit} de gaz. Après quinze cents opérations, nous avons réussi à séparer ce gaz en deux portions, dont la plus légère nous a fourni la densité de 1,98, et la plus lourde celle de 2,27. Nous avions souvent l'occasion de remarquer que, tandis que la diffusion n'altérait pas la densité de la portion la plus légère, les dernières portions du gaz le plus lourd augmentaient en den-

Fig. 3.



sité d'une façon assez rapide. Il nous parut qu'il n'y avait que peu de gaz lourd, et, ayant opéré la diffusion jusqu'à ce qu'il ne restât que 2^{cc} ou 3^{cc}, nous reconnûmes qu'il ne restait que de l'argon. Si l'on calcule la proportion de l'argon selon la densité, on arrivera à 1,6 pour 100 dans la partie la plus lourde; si l'on emploie la détermination de l'indice de réfraction comme moyen de dosage pour l'argon, le gaz doit en contenir 1,1 pour 100. *Examiné au spectroscope, on n'a pu voir que les spectres de l'argon et de l'hélium; nous n'avons trouvé aucune*

autre ligne inconnue. Il faut donc en conclure que l'hélium est une substance homogène, qu'il renferme souvent une trace d'argon, et qu'il ne contient pas d'autre élément.

Dans la *fig*. 3 nous donnons une idée générale de l'appareil dont nous nous sommes servis. Les diverses fractions de l'hélium sont contenues dans les réservoirs 1, 2, 3, 4, 5 et 6. Au moyen des robinets à deux voies, on peut le faire passer dans le vaisseau A, qui porte le tuyau de pipe B, à travers lequel la diffusion a lieu; après avoir traversé la terre poreuse, le gaz pénètre dans la pompe F, d'où il est renvoyé dans le réservoir J. Cette manœuvre se fait par le jeu du réservoir mobile et en ouvrant le robinet.

SOLUBILITÉ DE L'HÉLIUM (18).

L'hélium est le moins soluble de tous les gaz connus. Une détermination, exécutée à 18°,2, nous a donné le coefficient 0,0073 par unité de volume d'eau. Il est insoluble dans l'alcool absolu et dans le benzène.

A ce sujet, nous avons fait remarquer, en annonçant ce fait (juin 1895), que, en général, il y a un rapport entre la solubilité d'un gaz et son point de liquéfaction. En effet, nous pensions que l'hélium devait avoir un point d'ébullition très bas, et nous estimions qu'il devait être au-dessous de celui de l'hydrogène. M. Olszewski, en avril 1896, a vérifié notre prévision, puisque tous ses efforts pour liquéfier l'hélium ont été nuls.

ACTION DE L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE SUR L'HÉLIUM (30).

M. Collie et l'auteur de ce Mémoire ont fait de nombreuses expériences se rapportant à la distance à travers laquelle les étincelles électriques, maintenues à un potentiel approximativement constant, peuvent traverser les

différents gaz. Voici le Tableau qui donne comparativement ces distances :

Oxygène	23mm
Air atmosphérique	33
Hydrogène	39
Argon	45,5
Hélium	250 à 300mm

Avec l'hélium, on ne voit pas d'étincelles, mais plutôt une espèce de bande lumineuse. Ce phénomène tient probablement à la rapidité avec laquelle les décharges se suivent les unes les autres.

Si l'on en juge par la distance au travers de laquelle la décharge peut se produire, on reconnaît que l'hélium possède une très grande conductibilité. Nous avons vérifié notre première idée d'une autre manière. Ayant trouvé que, à une pression déterminée pour chaque gaz, la décharge en étincelle se change en une bande lumineuse, nous avons mesuré la pression, pour chaque gaz, à laquelle se produit cette transformation. Voici les résultats de nos expériences :

Gaz.	Pression à laquelle la décharge électrique change de caractère.
Air atmosphérique	73mm ou 74mm
Hydrogène	42 ou 43
Oxygène	81
Anhydride carbonique	92 ou 94
Cyanogène	23
Azote	33
Protoxyde de carbone	49
Hélium	1270

Il en résulte donc qu'*un tube à vide* contenant de l'hélium peut fournir, à la pression atmosphérique, les mêmes phénomènes que les tubes ordinaires, à une pression de quelques millimètres.

Si l'on compare les propriétés de l'hélium avec celles

d'autres gaz, on est frappé par trois caractères qui paraissent exceptionnels. Ce sont : son faible indice de réfraction, sa grande vitesse de diffusion et la facilité avec laquelle il conduit les décharges électriques.

Connaissant le rapport entre l'indice de réfraction d'un gaz et sa constante diélectrique, il nous semble que ces expériences anormales méritent quelques explications. Est-il possible que cette anomalie soit due à la nature monoatomique des molécules de l'hélium, et que sa vitesse de diffusion exceptionnelle se rapporte à la même cause? Pour ma part, il me paraît que ces anomalies tiennent à la grandeur minime des molécules. On sait que la réfraction est une fonction de la quantité d'espace rempli par la matière; or, la faible réfraction semble indiquer que la matière de l'hélium n'occupe que le plus petit espace possible, et sa vitesse de diffusion paraît aussi indiquer que ses molécules sont très petites, comparées à celles d'autres gaz, et même à celles de l'hydrogène. Si les molécules sont très petites, leurs chocs ne doivent pas se produire aussi fréquemment qu'avec les gaz ordinaires, ce qui peut expliquer leur grande conductibilité pour l'électricité. La viscosité, il est vrai, ne présente rien de particulier; mais, avant d'avoir sur ce point une opinion définitive, il serait bon de faire des expériences à des pressions différentes de celles de l'atmosphère. Il est bien possible qu'à des pressions supérieures à celles de l'atmosphère la viscosité ne soit pas indépendante de la pression et que des variations se produisent, ainsi que dans d'autres gaz, à des pressions très faibles.

SPECTRE DE L'HÉLIUM ([14]) ([17]) ([25]) ([32]) ([33]).

Beaucoup de savants ont examiné le spectre de l'hélium. Le sujet gagne de jour en jour en intérêt, mais aussi en complexité, à cause de l'existence de cet élément dans la chromosphère du Soleil et dans les étoiles fixes.

Lorsqu'on regarde le spectre en se servant d'un petit spectroscope de poche, on voit les lignes suivantes :

	Longueur d'onde.	
	Crookes	Runge et Paschen.
Rouge clair	7065,5	7065,77 / 7065,51
Rouge clair, plus brillant	6678,1	6678,1
Jaune magnifique (D_3)	5876,0	5876,21 / 5875,88
Jaune vert, faible	5047,1	5047,82
Vert, assez fort	5015,9	3015,75
Vert, très fort	4922,6	4922,08
Bleu, fort	4713,4	4713,39 / 4713,17
Bleu, très fort	4471,5	4471,85 / 4471,66
Bleu violet	4435,7	4437,75
Bleu violet, faible	4386,3	4388,11
Violet, assez faible	4169,4	4169,12
Violet	4143,9	4143,91
Violet	4121,3	4121,15 / 4120,98
Violet, très fort	4026,1	4026,52 / 4026,35
Violet, assez fort	4024,15	4024,14
Violet obscur, mais très fort	3964,8	3965,08 / 3964,84

M. Crookes et M. Lockyer ([2]) ont observé beaucoup de lignes, que je ne crois pas appartenir à l'hélium. Dans les tubes qui contenaient le gaz le plus pur, je n'ai jamais remarqué que les mêmes lignes. M. Lockyer, en effet, a fréquemment annoncé sa croyance que le gaz que nous appelons l'*hélium* est, en réalité, un mélange de plusieurs gaz nouveaux; mais, selon moi, les preuves font encore défaut. Que certaines étoiles ne montrent pas toutes les

lignes de l'hélium, comme il l'avoue, cela ne prouve qu'une chose, c'est que les conditions dans lesquelles se trouve l'hélium dans les étoiles ne sont pas les mêmes que sur la Terre. Vraisemblablement, la température et la pression varient de l'une à l'autre. En effet, en abaissant la pression, la ligne verte 4922 s'agrandit au fur et à mesure que la ligne D_3 s'affaiblit, et, en interposant auprès de la bobine une bouteille de Leyde, la ligne rouge 7065 disparaît absolument, tandis que la valeur relative des intensités des autres lignes change beaucoup.

MM. Runge et Paschen ont aussi avancé l'hypothèse que l'hélium pouvait être un mélange de deux gaz, et, au moment de leur publication, cette idée fut généralement acceptée. Mais, depuis lors, ils ont abandonné cette hypothèse, car ils ont trouvé que l'oxygène lui-même présente les mêmes phénomènes que l'hélium, et, s'il fallait considérer l'hélium comme un mélange de deux gaz, l'oxygène devrait, lui aussi, être regardé comme un corps hétérogène. Cependant, les idées de ces savants présentent tant d'intérêt que je tiens à en donner un court résumé (Cf. Runge et Kayser, *Wied. Ann.*, t. XLI, p. 302; t. XLIII, p. 385).

Les spectres de l'hydrogène, du lithium, du sodium et du potassium se laissent représenter par une formule due tout d'abord à M. Balmer.

La formule

$$\frac{1}{\lambda} = A + \frac{B}{n^2} + \frac{C}{n^3}$$

représente certaines des lignes de ces éléments, où pour n on peut placer la série de nombres entiers plus grands que 2 ou 3. Les lignes de l'hélium se divisent en six rangs, dont on peut exprimer chacun par la formule précédente, en changeant la valeur de n. Les premiers membres de chaque rang donnent des chiffres pour ceux qui suivent

et les résultats ne diffèrent de ceux que l'on a observés de quantités plus grandes que les erreurs d'observation ne le permettent. Les auteurs estiment que cette relation n'est pas encore une loi indiscutable, mais qu'elle signifie seulement que l'on est sur la voie qui peut conduire à une relation réelle.

Deux de ces rangs consistent en lignes doubles. Chacun des rangs constitue une série primaire, avec deux séries subsidiaires. La constante B est la même pour tous les rangs, non seulement pour l'hélium, mais aussi pour les autres éléments, auxquels on a essayé d'appliquer cette formule. MM. Runge et Paschen sont d'avis que cette constante représente quelque relation profonde, encore inconnue. Les constantes B ont pour chaque paire de rangées subsidiaires des valeurs qui se rapprochent. Voici les chiffres qui constituent les six séries des lignes de l'hélium :

Série a.	*Série a'.*
$\lambda = 1^{\mu},120.$	$\lambda = 2^{\mu},040.$
$\lambda =$ 3888,97 }	$\lambda =$ 5015,73
3888,76 }	3965,08
3187,98 }	3964,84
3187,83 }	3613,89
2945,35 }	3613,78
2945,22 }	3447,73
2829,32 }	3354,7
2829,16 }	3296,9
2764,01 }	3258,3
2763,91 }	3231,3
2723,3	3213,4
2696,5	
2677,1	

Série b.	*Série b'.*
$\lambda =$ 5876,206 }	$\lambda =$ 6678,1
5875,883 }	4922,08

Série b.	*Série b'.*
$\lambda = 1^{\mu},120.$	$\lambda = 2^{\mu},040.$
$\lambda =$ 4471,85	$\lambda =$ 4388,11
4471,66	4143,91
4026,52	
4026,35	
3819,89	
3819,75	
3705,29	
3705,15	
3634,52	
3634,39	
3587,54	
3587,42	
3554,5	
3530,6	
3512,6	
3498,7	
3487,8	
3479,2	

Série c.	*Serie c'.*
$\lambda =$ 7065,77	$\lambda =$ 7281,8
7065,51	5047,82
4713,39	4437,73
4713,17	4169,12
4121,15	4024,14
4120,98	3936,1
3867,77	3878,3
3867,61	3838,2
3733,15	3808,3?
3733,01	
3652,29	
3652,15	
3599,59	
3599,45	
3563,26	
3563,11	
3536,9	
3517,5	
3502,5	
3490,8	
3481,5?	

Les rayons $1,120^{\mu}$ et $2,040^{\mu}$ furent déterminés avec le bolomètre. Le premier, 1,120, est le plus fort du spectre. On a déterminé la première paire de lignes de la série *c* avec des plaques spéciales; mais, au contraire, la première ligne de la série *c'* fut fixée par simple vision oculaire.

On remarque, d'abord, que beaucoup de lignes se réunissent par paires. Dès que j'ai eu annoncé la découverte de l'hélium terrestre, on a commencé par nier son identité avec l'hélium solaire, parce qu'on avait observé que la ligne D_3 de celui-là était double; la distance entre les deux lignes de la paire est environ le cinquantième de la distance entre les deux lignes D_1 et D_2 du sodium. Peu de temps après, plusieurs astronomes, M. Huggins entre autres, ont reconnu que la ligne D_3 du spectre solaire consiste aussi en une paire de lignes. L'identité des deux spectres fut ainsi établie ([12]) ([13]) ([14]) ([15]) ([16]).

Considérons l'argument donné en faveur de l'hypothèse émise par MM. Runge et Paschen, que l'hélium est un mélange de deux gaz.

Ces savants, ayant examiné les spectres des métaux alcalins, ont reconnu qu'on peut représenter leurs spectres par trois rangs de lignes, au lieu de six rangs, ce qu'ils ont trouvé pour l'hélium. Il était donc juste de raisonner ainsi : s'il existe, dans le spectre d'un élément indubitable, comme celui du sodium, trois, et seulement trois, rangs de lignes, il doit s'ensuivre que, lorsqu'on trouve, comme dans le spectre de l'hélium, deux séries dont chacune possède trois rangs, le spectre est nécessairement celui de deux éléments. MM. Runge et Paschen ont hasardé la supposition que la densité de l'hélium, l'élément auquel appartient la ligne D_3, serait de 5; tandis que l'autre élément, pour lequel M. Stoney a suggéré le nom *parhélium,* et M. Lockyer *astérium,* devrait avoir la densité 3.

Malheureusement pour ces hypothèses, auxquelles je n'ai jamais donné mon adhésion, car il me paraît que la science de la Spectroscopie n'est pas encore assez avancée pour qu'on puisse en tirer telles conclusions, MM. Runge et Paschen ont dernièrement reconnu que le spectre de l'oxygène se divise en six rangs, semblables aux six rangs du spectre de l'hélium; et, s'il faut considérer l'hélium comme un mélange, il faut non moins considérer l'oxygène comme un corps mixte.

Les expériences faites par M. Travers et moi ([45]) sur la diffusion fractionnelle de l'hélium montrent certainement que, si l'hélium est un mélange de deux gaz, ils doivent être très voisins, tels que pourraient l'être un nickel et un cobalt gazeux. De plus, ils doivent posséder à peu près la même densité. Quoique cette supposition puisse à la rigueur ne pas être complètement rejetée, il n'existe, selon mon avis, aucune raison pour l'admettre. Au contraire, nous verrons plus loin que nous présenterons d'importants arguments en faveur de l'existence d'un gaz unique.

ESSAIS DE COMBINAISON DE L'HÉLIUM ([38]).

Nous avons, M. Collie et moi, entrepris de nombreuses expériences pour faire entrer l'hélium en combinaison. La méthode consistait à faire circuler le gaz à travers un tube de verre dur qui renfermait le corps sur lequel nous voulions faire agir l'hélium, à une température plus ou moins élevée. Il était facile de mesurer le volume de l'hélium durant l'opération et de reconnaître facilement une contraction de 2^{cc} ou 3^{cc}. Après une demi-heure, on laissa refroidir le tube et on le vida à la pompe. On peut le chauffer encore et faire à nouveau le vide, pour extraire le gaz.

Toutes nos expériences ont donné des résultats négatifs. Dans aucun cas nous n'avons pu reconnaître que l'hélium était entré en combinaison.

Nous croyons utile, cependant, de donner une courte description de nos expériences :

1° Le sodium distillé dans le courant de gaz se condense en formant des gouttes métalliques;

2° Le silicium ne paraît pas être attaqué;

3° Un mélange d'oxyde de glucinium et de magnésium, qui donne du glucinium métallique, au rouge est sans action.

4° et 5° On a distillé le zinc et le cadmium dans le gaz. Rien.

6° Un mélange d'acide borique et de magnésium ([26]), qui par sa réduction produit du bore, n'a pas déterminé d'absorption.

7° Un mélange semblable de magnésium avec l'oxyde d'yttrium n'agit pas.

8° On a fondu le thallium dans le gaz; le métal conservait son brillant.

9° et 10° L'oxyde de titane et l'oxyde de thorium, mélangés avec le magnésium en poussière, étaient sans action.

11° et 12° L'étain et le plomb conservent leur brillant métallique lorsqu'on les fond dans le gaz.

13° et 14° Nous avons distillé le phosphore et l'arsenic dans l'hélium, sans altération.

15° et 16° L'antimoine et le bismuth se comportent comme l'étain et le plomb.

17° et 18° On a distillé le soufre et le sélénium dans le gaz, sans altération.

19° L'oxyde d'uranium, mélangé avec le magnésium en poussière, fut chauffé dans le courant de gaz. Aucune absorption n'avait lieu. Après le refroidissement, nous n'avons pas pu extraire du résidu solide, en chauffant le tube, assez de gaz pour en montrer le spectre. Le vide resta parfait.

20° Un mélange de l'hélium avec son volume de chlore a été exposé à l'effluve, pendant plusieurs heures. Le manomètre à acide sulfurique concentré n'avait pas changé de niveau, après le refroidissement du mélange gazeux. On a absorbé le chlore par la soude caustique et l'on a retrouvé le volume primitif d'hélium.

21° et 22° Ni le cobalt métallique en poussière, ni le noir de platine n'absorbent l'hélium.

23° Nous avons chauffé un mélange de chaux sodée avec de l'azotate de potassium au rouge vif dans le courant d'hélium : sans effet. Que l'on se rappelle que le gaz est purifié en l'exposant à des étincelles en présence de l'oxygène et de soude caustique.

24° Les polysulfures de sodium et de calcium n'absorbent pas l'hélium.

25° et 26° Nous avons essayé de répéter les expériences de M. Berthelot ([40]) en exposant l'hélium, en présence du benzène, sur la cuve à mercure, aux étincelles électriques pendant plusieurs jours : tandis que le benzène s'altérait, le volume de l'hélium ne diminua pas. Nous avons répété la même expérience avec le sulfure de carbone : le résultat fut négatif. Nous n'avons pas pu réussir à répéter les expériences de M. Berthelot, probablement parce que l'expérience était faite d'une façon différente.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, un composé d'hélium, s'il existe, sera endothermique. Les deux conditions favorables à la formation des combinaisons similaires sont ou une température élevée, à laquelle les composés endothermiques manifestent une plus grande stabilité, ou l'influence de l'effluve, qui est, peut-être, du même genre.

Au mois de mai 1895, peu de temps après la découverte de l'hélium, nous avons remarqué, pendant une exposition de son spectre à une soirée de la Société Royale, que dans des tubes à électrodes de platine, bien qu'ils renfermassent au début le gaz à une pression de plusieurs millimètres, il se produisait une phosphorescence, signe que le gaz était absorbé. En même temps, le platine était éclaboussé sur les parois du tube. En échauffant les parois de ces tubes à électrodes de platine, ils ont repris leur éclat primitif. Il devait donc se produire une absorption de l'hélium par le platine.

Les tubes à électrodes d'aluminium n'avaient rien perdu de leur intensité lumineuse.

M. Travers a entrepris l'étude de ce phénomène ([37]). Ayant rempli un tube à grandes électrodes de platine avec de l'hélium pur, à la pression de 3^{mm}, il a observé le spectre pendant l'absorption. On a déjà mentionné que la ligne verte, à une pression faible, s'agrandit, tandis que D_3 s'affaiblit, et le tube, vu à l'œil nu, perd sa couleur jaune et devient d'un vert sombre. M. Travers a

pensé à faire ainsi un fractionnement de l'hélium, pour reconnaître si la fraction absorbée tout d'abord serait celle qui donne la ligne jaune et si la fraction restante ne fournirait pas la ligne verte à l'exclusion de D_3. Les expériences ont très bien réussi; mais les spectres des deux fractions ne différaient en aucune manière : ils étaient identiques. Comme à l'ordinaire, le spectre, à haute pression, de la fraction qui avait été absorbée la dernière montra la ligne D_3 avec sa netteté accoutumée; tandis que la fraction absorbée la première montra la ligne verte à faible pression avec une grande intensité. Cette expérience nous paraît apporter un argument très important contre la dualité de l'hélium.

Cette méthode se prête très bien à la séparation de l'argon de l'hélium ([36]). En faisant circuler le mélange des deux gaz, à une pression de 3^{mm}, à travers un tube muni d'électrodes en platine, entre lesquelles jaillit une pluie d'étincelles, l'hélium s'unit au platine qui se dépose sur les parois du tube, tandis que la plus grande partie de l'argon reste inabsorbée. Dès que le spectre de l'hélium a disparu, on enlève l'argon au moyen de la pompe à mercure, puis on chauffe les parois du tube, en faisant le vide pour dégager l'hélium. La seule difficulté est que l'absorption ne se produit que très lentement et que la quantité d'hélium absorbée reste toujours très faible.

M. Travers a traité, dans ces conditions, un échantillon d'argon (qui a diffusé le premier dans nos expériences avec M. Collie sur la diffusion fractionnée de l'argon), afin de rechercher si l'hélium se rencontrait dans l'atmosphère. Le gaz que le platine avait absorbé ne fournit aucune trace du spectre de l'hélium ([41]). L'absorption était très faible, et il n'y avait rien en dehors du spectre de l'argon obtenu à très basse pression.

Je ne puis rien dire sur la façon dont le platine absorbe l'hélium. Peut-être pourrait-on la comparer à l'action du

platine sur l'hydrogène; cependant l'absorption est différente et la quantité absorbée n'est pas comparable dans les deux cas. Je ne sais si les réactions curieuses de M. Berthelot n'appartiendraient pas au même genre de phénomènes.

GÉNÉRALITÉS RELATIVES A L'HÉLIUM ET A L'ARGON.

Il n'est peut-être pas à désirer que nous mentionnions ici les nombreuses théories et hypothèses qui ont été publiées sur la nature de l'argon et de l'hélium. Nous estimons même que leurs auteurs ne nous en seraient pas reconnaissants. Nous nous bornerons donc, ici, à des faits positifs.

Les densités de l'hélium et de l'argon sont respectivement 1,98 et 19,94. Le rapport entre la chaleur spécifique à volume constant et à pression constante est, pour chaque gaz, 1,65. Il est certain que ce rapport ne peut se concilier qu'avec une structure moléculaire des plus simples. Il faut que les molécules soient incapables d'un mouvement quelconque, sauf de celui en vertu duquel elles se lancent à travers l'espace. S'il existe un autre mouvement, il ne peut qu'être très minime. Les atomes imaginaires de Boscovich sont les seuls dont on puisse affirmer rigoureusement qu'ils doivent se conformer à cette première condition. Et le fait connu, que ces gaz donnent des spectres bien définis, fournit une preuve que les molécules ne sont pas entièrement sans mouvement interne. Tout ce que l'on peut affirmer est donc que la vibration qui produit leur spectre ne peut pas être assez considérable pour exercer une influence appréciable sur le rapport de leurs chaleurs spécifiques. Nous rappellerons aussi que le mercure, élément que l'on regarde comme monoatomique pour d'autres raisons, possède le même rapport théorique. Je crois que la déduction s'impose à

notre esprit, que les molécules de l'hélium et de l'argon sont formées chacune d'un atome.

Cela posé, il s'ensuit que le poids atomique est le double de la densité, soit 3,96 pour l'hélium et 39,88 pour l'argon.

Si ces corps, cependant, ne sont pas homogènes, mais s'ils sont des mélanges d'éléments monoatomiques, les poids atomiques ci-dessus ne seraient que les moyennes des éléments qui constituent ces mélanges, pris dans les proportions dans lesquelles ils sont présents. Nous devons donc nous demander si ces gaz peuvent être des mélanges.

Considérons d'abord l'hélium. MM. Runge et Paschen, M. Lockyer et d'autres savants ont maintenu que l'analyse spectroscopique indique que l'hélium est en réalité un mélange de deux éléments. J'ai déjà discuté cette hypothèse. Il suffit de rappeler que les deux savants allemands ont déclaré que l'évidence de la complexité de l'hélium s'applique aussi à l'oxygène. Or jusqu'ici personne ne soupçonne l'oxygène d'être un mélange. Ajoutons aussi que nos efforts répétés pour produire cette séparation de l'hélium en divers éléments, au moyen de la diffusion, n'ont fait que démontrer que l'hélium des minéraux peut contenir une petite quantité d'argon. S'il est question de deux éléments, ils doivent posséder la même densité. Quant à l'hypothèse de M. Lockyer, qui base ses idées sur le fait que les étoiles ne produisent pas toutes les lignes de l'hélium, nous ne devons pas oublier que l'influence d'une pression plus ou moins grande et d'une température plus ou moins élevée peut produire une différence considérable dans le spectre de l'hélium, dans l'intensité des lignes et même dans leur existence. Nos connaissances sur les conditions dans lesquelles se trouvent les étoiles sont si incomplètes qu'il peut bien arriver que certaines lignes manquent dans le spectre de l'hélium, et que nous ne puissions en tirer aucune conclusion.

Je ne puis pas affirmer l'homogénéité de l'argon avec la

même assurance. D'abord, les expériences n'ont pas été aussi rigoureuses, et nous devons reconnaître que la diffusion a produit une légère différence dans la densité de la partie gazeuse qui passait à travers la terre de pipe et celle qui restait en deçà. La différence n'est que minime : la première portion qui passait avait une densité de 19,93; tandis que, la dernière étant un peu plus lourde, la densité devenait 20,01. Mais, s'il existe dans l'argon quelque substance étrangère, son volume doit être bien faible. Nous reviendrons sur ce point plus tard; mais il faut remarquer en passant que la présence de cette impureté serait sans influence importante sur le poids atomique de l'argon.

La monoatomicité de l'hélium se relie d'ailleurs à ses autres propriétés physiques. Ayant un poids atomique quatre fois plus grand que l'hydrogène, il devrait avoir un point d'ébullition plus élevé que ce dernier. Mais, au contraire, M. Olszewski n'a pu le liquéfier à une température beaucoup plus basse que celle à laquelle l'hydrogène devient liquide; ce qui fait supposer que sa structure doit être plus simple que celle de l'hydrogène. Nous sommes habitués à penser que la polymérisation d'un corps élève son point d'ébullition; par exemple, l'aldéhyde bout à une température beaucoup moins élevée que son polymère la paraldéhyde, et nous connaissons mille exemples du même genre. L'hydrogène libre est un polymère de l'hydrogène atomique inconnu, et voilà pourquoi, selon nous, sa liquéfaction a été possible.

On peut encore citer, à l'appui de la monoatomicité de l'hélium, sa conductibilité extraordinaire pour l'électricité, sa réfraction très faible pour la lumière et sa vitesse de diffusion inattendue. Puisqu'il possède des propriétés exceptionnelles, nous estimons que sa structure moléculaire diffère de celle des autres corps gazeux.

Il ne nous paraît pas nécessaire de discuter ici la posi-

tion de l'argon dans la série périodique. Il suffit d'indiquer que, s'il possède un poids atomique plus élevé que celui de l'élément qui lui succède dans la Table, le potassium, il n'est pas seul dans ces conditions, car les déterminations du poids atomique du tellure démontrent indubitablement que son poids atomique est plus élevé que celui de l'iode, son successeur dans l'ordre de la Table. Les irrégularités, en outre, qui se rencontrent dans les poids atomiques des autres éléments me paraissent n'être que des exemples d'éléments qui tendent à changer leur place numérique, mais peut-être à un moindre degré.

Si l'on admet donc que le poids atomique de l'hélium est environ 4, et que celui de l'argon est environ 40, la différence entre les deux chiffres est 36. Or, c'est précisément la différence que l'on remarque entre les membres des séries suivantes :

Fluor.....	19		Oxygène...	16		Azote......	14	
		16,5			16			17
Chlore....	35,5		Soufre.....	32		Phosphore.	31	
		19,5			20,3			20,4
Manganèse.	55		Chromium.	52,3		Vanadium..	51,4	
Carbone...	12		Bore......	11		Glucinium.	9,1	
		16,3			16			15,2
Silicium...	28,3		Aluminium.	27		Magnésium.	24,3	
		19,8			17,1			15,8
Titane....	48,1		Scandium..	44,1		Calcium...	40,1	

Lithium........	7		Hélium.........	4	
		16			16
Sodium........	23		?	20	
		16,1			20
Potassium......	39,1		Argon.........	40	

Les différences entre les extrêmes sont les suivantes :

Manganèse — Fluor................	36
Chromium — Oxygène..............	36,3

Vanadium — Azote	37,4
Titane — Carbone	36,1
Scandium — Bore	33,1
Calcium — Glucinium	31
Potassium — Lithium	32,1
Argon — Hélium	36

Les différences ne s'écartent pas beaucoup du chiffre 36.

J'estime donc qu'un élément, jusqu'ici inconnu, doit se trouver placé entre l'hélium et l'argon. Nous avons cherché longtemps cet élément, mais en vain. S'il existe dans les minéraux, la quantité doit en être bien minime. Cependant nous n'avons pas abandonné cette recherche, car il existe encore des sources possibles inexploitées. Si nous réussissions, cette découverte servirait beaucoup sans doute à nous éclairer sur la nature de l'hélium et de l'argon.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) JANSSEN, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 838; 1868.

(2) LOCKYER, *Proc. Roy. Soc.*, t. XVII, p. 91; 1868. Existence de D_3.

(3) PALMIÉRI, *Comptes rendus de l'Académie de Naples*, t. XX, p. 233; 1882. Hélium dans une lave du Vésuve.

(4) RAMSAY, *Comptes rendus*, t. CXX, p. 660; 1895. Lettre annonçant la découverte de l'hélium.

(5) RAMSAY, *Journal of the chemical Society*, t. LXVII, p. 1107; 1895.

(6) RAMSAY, *Proc. Roy. Soc.*, t. LVIII, p. 65; 1895. Note préliminaire.

(7) RAMSAY, *ibid.*, p. 81; 1895. Extraction, densité, chaleurs spécifiques, spectre.

(8) CLÈVE, *Comptes rendus*, t. CXX, p. 834; 1895. Confirmation de la découverte de l'hélium.

(9) LOCKYER, *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1103; 1895. Spectres des gaz des minéraux.

(10) RAMSAY, *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1049; 1895. L'argon et l'hélium d'une météorite.

(11) LANGLET, *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1212; 1895. Densité de l'hélium. — *Chem. News*, t. LXXI, p. 273; 1895.

(12) RUNGE, *Chemical News*, t. LXXI, p. 283; 1895. Dédoublement de D_3.

(13) HUGGINS, *ibid.*, p. 283, sur le même sujet.

([14]) RUNGE, *Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. z. Berlin,* p. 639 et 759; 1895. Runge reconnait l'identité du spectre de D_3 avec celui de l'hélium.

([15]) HUGGINS, *Chem. News,* t. LXXII, p. 27; 1895. Dédoublement de D_3.

([16]) HALE, *Astronom. Nachrisschten,* t. CXXXVIII, p. 227; 1895. *Idem.*

([17]) DESLANDRES, *Comptes rendus,* t. CXX, p. 1112; 1895. Le spectre du gaz de la clèveïte et de l'atmosphère solaire.

([18]) RAMSAY, COLLIE et TRAVERS, *Journ. chem. Soc.*, t. LXVII, p. 684; 1895. L'hélium, ses sources, ses propriétés; densité, longueur d'onde du son, solubilité et spectre; conclusions générales.

([19]) KAYSER, *Chem. Zeit.*, t. XIX, p. 1549; 1895. L'hélium dans les sources de Wildbad.

([20]) BOUCHARD, *Comptes rendus,* t. CXXI, p. 392; 1895. L'hélium dans les sources des Pyrénées.

([21]) TROOST et OUVRARD, *Comptes rendus,* t. CXXI, p. 798; 1895. L'hélium dans les eaux sulfureuses.

([22]) MOUREUX, *Comptes rendus,* t. CXXI, p. 819; 1895. L'hélium dans la source de Maizières.

([24]) LANGLET, *Zeit. Anor. Chem.*, t. X, p. 287; 1895. Densité de l'hélium.

([25]) CROOKES, *Chem. News.,* t. LXXII, p. 87; 1895. Spectre.

([26]) TROOST et OUVRARD, *Comptes rendus,* t. CXXI, p. 394; 1895. Combinaison avec le magnésium.

([27]) KUENEN et RANDALL, *Proc. Roy. Soc.,* t. LIX, p. 60; 1895. Dilatation.

([28]) RAYLEIGH, *Proc. Roy. Soc.*, t. LIX, p. 198; 1896. Réfraction et viscosité; présence de l'hélium dans les sources de Bath et de Buxton; son absence de l'atmosphère.

([29]) TILDEN, *Proc. Roy. Soc.,* t. LIX, p. 218; 1896. L'hélium dans les minerais.

([30]) RAMSAY et COLLIE, *Proc. Roy. Soc.*, t. LIX, p. 257; 1896. L'hélium sous l'influence de la décharge électrique.

([31]) RAMSAY, *Proc. Roy. Soc.*, t. LIX, p. 325; 1896. Densité.

([32]) VOGEL, *Sitzungsber. Akad. Wissensch. Berlin,* p. 947; 1895. Spectre.

([33]) LOCKYER, *Nature,* 4999, 319, 345; 1896. Spectre.

([34]) OLSZEWSKI, *Nature,* t. LXII, p. 244; 1896. Tentative de liquéfaction de l'hélium.

([35]) RAYLEIGH, *Chem. News.,* t. LXXIII, p. 247; 1896. Quantité d'hélium dans les sources de Bath.

([36]) RAMSAY et TRAVERS, *Proc. Roy. Soc.,* t. LX, p. 442; 1896. Minerais; fer météorique; eaux des sources.

([37]) TRAVERS, *ibid.,* p. 449; 1896. Combinaison de l'hélium avec le platine.

([38]) RAMSAY et COLLIE, *ibid.,* p. 53; 1896. L'inactivité de l'hélium.

([39]) Ramsay et Collie, *ibid.*, p. 206; 1896. Fractionnement; vitesse de diffusion.

([40]) Berthelot, *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 113; 1897. Combinaison avec les éléments du benzène et du mercure; avec le sulfure de carbone et le mercure.

([41]) Ramsay et Travers, *Proc. Roy. Soc.*, t. LXI, p. 267; 1897. L'hélium ne passe pas à travers le palladium, le platine, ni le fer, au rouge vif.

([42]) Lockyer, *ibid.*, t. LXII, p. 52; 1897. L'hélium dans les étoiles.

([43]) Ramsay et Travers, *ibid.*, 383. Indice de réfraction.

([44]) Ramsay et Travers, *ibid.*; 1898. Fergusonite, une combinaison endothermique de l'hélium.

([45]) Ramsay et Travers, *ibid.*; janvier 1897. La diffusion méthodique de l'hélium.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS DE LA PYROCATÉCHINE ET DE L'HOMOCATÉCHINE;

Par M. H. COUSIN.

INTRODUCTION.

En entreprenant ce travail, je n'avais primitivement en vue que l'étude des dérivés de l'homopyrocatéchine. Ce phénol, dont la préparation est difficile et dont les propriétés étaient mal connues jusqu'à ces dernières années, a été jusqu'ici peu étudié. En effet, à part quelques éthers (créosol et plusieurs corps s'y rattachant, homovératrol, etc.), on n'avait décrit aucun dérivé de l'homopyrocatéchine. En particulier, on ne connaissait ni composés halogénés, ni composés nitrés, ni composés sulfonés. Je me suis proposé de combler cette lacune et j'ai entrepris, dans ce but, les recherches qui font l'objet de ce travail.

Dans le cours de ces recherches, j'ai été amené à m'occuper aussi de la pyrocatéchine. Ce phénol a été beau-

coup plus étudié que l'homopyrocatéchine et a déjà été l'objet de nombreux travaux. Néanmoins, j'ai pu, en reprenant quelques réactions, obtenir de nouveaux dérivés, particulièrement des dérivés halogénés et nitrés, et compléter sur certains points l'histoire de corps déjà connus. J'ai étudié aussi l'action de l'acide sulfurique, action qui n'avait pas été décrite jusqu'ici.

Ce travail sera naturellement divisé en deux Parties.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE DES DÉRIVÉS DE LA PYROCATÉCHINE.

Cette première Partie comprend trois Chapitres :

Dans le premier, j'étudie l'action ménagée du chlore et du brome sur la pyrocatéchine et une pyrocatéchine dibromée obtenue par voie indirecte.

Dans le deuxième j'ai décrit quelques dérivés nouveaux des deux pyrocatéchines mononitrées et je fixe la constitution de ces deux corps.

Dans le troisième, j'étudie l'action de l'acide sulfurique sur la pyrocatéchine.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE DES DÉRIVÉS DE L'HOMOPYROCATÉCHINE.

Cette deuxième Partie comprend quatre Chapitres.

Dans le premier, après avoir indiqué le procédé de préparation dont je me suis servi pour obtenir l'homopyrocatéchine, j'étudie la réaction des iodures de méthyle et d'éthyle sur ce corps et décris quelques éthers nouveaux.

Le deuxième Chapitre comprend l'étude des halogènes sur l'homopyrocatéchine.

Le troisième est consacré aux homopyrocatéchines et homovératrols mononitrés.

Dans le quatrième, j'étudie l'action de l'acide sulfurique sur l'homopyrocatéchine et sur l'homovératrol.

Ces recherches ont été faites sous la direction de M. Jungfleisch, professeur de Chimie organique à l'École supérieure de Pharmacie de Paris. Je suis heureux de le remercier ici de la bienveillance avec laquelle il m'a guidé et des conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

ACTION DES HALOGÈNES SUR LA PYROCATÉCHINE.

On n'a décrit jusqu'ici que les dérivés tétrachlorés et tétrabromés de la pyrocatéchine : j'ai repris l'étude de l'action des halogènes sur la pyrocatéchine dans le but d'arriver à des dérivés de substitution inférieurs aux tétrasubstitués et j'ai pu obtenir ainsi une pyrocatéchine trichlorée et une pyrocatéchine dibromée : je décrirai successivement ces deux corps.

J'ai essayé également l'action de l'iode, mais je n'ai pu préparer aucun dérivé iodé de la pyrocatéchine.

ACTION DU CHLORE.

M. Zincke (¹), le premier, a étudié la réaction du chlore sur la pyrocatéchine et a observé les phénomènes suivants : si l'on fait passer un courant de chlore dans une solution de pyrocatéchine dans l'acide acétique, la liqueur absorbe le chlore, se colore en jaune et, bientôt, laisse déposer des aiguilles blanches qui sont de la tétrachloropyrocatéchine $C^6Cl^4(OH)^2$.

En ayant soin de maintenir à une température de 80° le vase où se fait la réaction, le dérivé chloré reste en solution, le chlore continue à réagir et bientôt la liqueur se colore en rouge foncé; refroidie, elle laisse déposer de

(¹) *Berichte*, t. XX, p. 1779.

petits cristaux rouge vif de formule $C^6Cl^4O^2$. M. Zincke désigne ce corps sous le nom de *tétrachloro-orthoquinone*. Il l'a, du reste, obtenu aussi en faisant agir l'acide azotique sur une solution acétique de $C^6Cl^4(OH)^2$ et il le considère comme formé par oxydation aux dépens de la pyrocatéchine tétrachlorée

$$C^6Cl^4(OH)^2 + O = C^6Cl^4O^2 + H^2O,$$

d'où le nom de *tétrachloro-orthoquinone* ou *orthoquinone tétrachlorée* qu'il lui a donné.

En continuant l'action du chlore, la liqueur perd peu à peu sa teinte rouge, se décolore et il se dépose de gros cristaux de formule $C^6Cl^6O^2 + H^2O$ que Zincke (¹) désigne sous le nom de *hexachlordikétotétrahydrobenzine*.

En modérant l'action du chlore, j'ai pu obtenir un dérivé trisubstitué de la pyrocatéchine, dérivé qui cristallise avec une molécule d'eau.

Hydrates de pyrocatéchine trichlorée.

Hydrate de trichloropyrocatéchine. — (*Hydrate de trichlorophendiol* 1, 2) : $C^6H^3Cl^3O^2 + H^2O$.

Préparation. — La préparation de ce corps est assez délicate, car la pyrocatéchine donne très facilement un dérivé tétrachloré, qu'il est difficile de séparer complètement du composé trichloré.

J'ai d'abord traité une solution acétique de pyrocatéchine par un courant de chlore, en ayant soin de maintenir la solution froide et d'arrêter le courant de chlore quand la solution évaporée commence à laisser précipiter par l'eau des aiguilles de pyrocatéchine tétrachlorée; mais, il y avait toujours une forte proportion de $C^6Cl^4(OH)^2$ formée en même temps et, finalement, je me suis arrêté à ce mode de préparation.

Je traite un poids donné de pyrocatéchine (soit 1 molé-

(¹) *Berichte*, t. XXI, p. 2723.

cule) par 5 ½ atomes (théorie : 6 atomes) de chlore en solution dans l'acide acétique ; la formule de la réaction est la suivante :

$$C^6H^6O^2 + 6Cl = C^6H^3Cl^3O^2 + 3HCl.$$

Je fais dissoudre 10gr de pyrocatéchine dans 50cc d'acide acétique; à cette solution, refroidie à 0°, j'ajoute peu à peu une dissolution récente et dosée de chlore dans l'acide acétique, de façon que, pour 1 molécule de pyrocatéchine, il intervienne environ 5 ½ atomes de chlore : celui-ci est absorbé immédiatement. J'évapore presque complètement au bain-marie et je précipite les produits de la réaction par l'eau qui ne les dissout pas. Le précipité est formé de pyrocatéchine trichlorée contenant un peu de pyrocatéchine tétrachlorée. Je purifie par des cristallisations à chaud dans l'acide acétique étendu d'eau, en ajoutant une petite quantité de solution aqueuse d'acide sulfureux, qui empêche la coloration des cristaux.

Le corps obtenu ainsi est un hydrate de pyrocatéchine trichlorée, comme le montrent les analyses suivantes.

Les combustions ont été faites en tube fermé avec un mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb : le chlore a été dosé à l'état de chlorure d'argent après calcination de la substance avec de la chaux.

	I.	II.	III.	IV.
Substance....	0,5894	0,376	0,502	0,368
CO^2..........	0,656	»	»	»
H^2O.........	0,1244	»	»	»
AgCl........	»	0,6996	0,9175	0,6815

d'où, en centièmes,

	Calculé pour $C^6H^3Cl^3O^2 + H^2O$.	I.	II.	III.	IV.
C....	31,10	30,37	»	»	»
H....	2,15	2,34	»	»	»
Cl...	46	»	46,01	45,18	45,78

Propriétés de $C^6H^3Cl^3O^2 + H^2O$. — L'hydrate cristallise dans un mélange d'acide acétique et d'eau, en petits prismes incolores ou en longues aiguilles prismatiques, brillantes dans le dissolvant, mais devenant opaques à l'air.

Il est insoluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, la benzine chaude et dans les solutions alcalines.

Son point de fusion est 104°-105° ; il peut être volatilisé en partie, mais presque tout est décomposé et la matière noircit.

Les solutions traitées par le perchlorure de fer prennent une coloration verte.

Un excès de chlore le transforme en pyrocatéchine tétrachlorée $C^6Cl^4H^2O^2$.

J'ai essayé l'action des oxydants et, en particulier, de l'acide azotique sur ce corps, dans le but d'obtenir une quinone trichlorée de la pyrocatéchine, qui serait analogue à l'orthoquinone tétrachlorée $C^6Cl^4O^2$, obtenue par M. Zincke en oxydant la pyrocatéchine tétrachlorée. Je n'ai pu avoir que des matières résineuses rouges, d'où il m'a été impossible de retirer un corps cristallisé.

Deuxième hydrate : $C^6H^3Cl^3O^2 + \frac{1}{2}H^2O$.

L'hydrate de pyrocatéchine trichlorée, placé sur le chlorure de calcium, ne perd pas son eau de cristallisation ; dans le vide, sur l'acide sulfurique, il se déshydrate lentement et donne un nouvel hydrate de formule $C^6H^3Cl^3O^2 + \frac{1}{2}H^2O$, qui ne perd pas son eau de cristallisation par une dessiccation plus prolongée.

Propriétés de l'hydrate $C^6H^3Cl^3O^2 + \frac{1}{2}H^2O$. — Ce deuxième hydrate cristallise de la benzine sèche en petits prismes obtus brillants. Son point de fusion est 134°-135°. Ses autres propriétés sont les mêmes que celles de l'hydrate à une molécule d'eau.

Les analyses suivantes établissent sa composition :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Substance......	0,3624	0,3738	0,584	0,5228	0,2678	0,2836	0,3994
CO^2...........	0,4296	0,4368	»	»	»	»	»
H^2O...........	0,0642	0,0794	»	»	»	»	»
AgCl..........	»	»	1,114	1,0093	0,5196	0,5492	0,7754

d'où

	Calculé pour $C^6H^3Cl^3O^2 + \frac{1}{2}H^2O$.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C.....	32,40 °/₀	32,33	31,86	»	»	»	»	»
H....	1,79	1,96	2,35	»	»	»	»	»
Cl....	47,86	»	»	47,17	47,74	48	47,90	48,03

Il résulte, de ce qui précède, que j'ai obtenu deux hydrates d'une pyrocatéchine trichlorée. Dans le but de préparer le corps anhydre, j'ai soumis l'hydrate à une demi-molécule d'eau à l'action de la chaleur. Dans l'étuve à 50°, $C^6H^3Cl^3O^2 + \frac{1}{2}H^2O$ n'est pas altéré et ne perd pas son eau de cristallisation. A partir de 70°, le corps brunit et il y a perte de poids. Cette perte de poids augmente de plus en plus par l'action de la chaleur et est de beaucoup supérieure à la perte de l'eau de cristallisation. Dans l'étuve à 100°, la substance est altérée rapidement et fond en partie; elle ne se solidifie que très lentement par le refroidissement.

En résumé, l'action de la chaleur, même modérée, décompose les hydrates de pyrocatéchine trichlorée et, par cette méthode, je n'ai pu arriver au corps $C^6H^3Cl^3O^2$.

ACTION DU BROME SUR LA PYROCATÉCHINE.

Hlasiwetz [1] le premier, par l'action directe du brome sur la pyrocatéchine obtint un dérivé tétrabromé $C^6Br^4(OH)^2$ qu'il désigne sous le nom d'*acide bromoxy-*

(1) *Annales de Liebig*, t. CXLII, p. 149.

phénique. Stenhouse (1) obtint le même corps dans l'action du brome sur l'acide protocatéchique. L'étude de la tétrabromopyrocatéchine fut reprise plus tard par M. Zincke (2) qui, par l'action de l'acide azotique sur ce corps, obtint une tétrabromo-orthoquinone, ou orthoquinone tétrabromée, sous forme d'une poudre cristalline rouge foncé.

J'ai pu, en modérant l'action du brome, obtenir une pyrocatéchine dibromée $C^6H^4Br^2O^2$ (dérivé α) : à la suite de ce corps je décrirai une seconde pyrocatéchine dibromée (dérivé β) que j'ai obtenue par une voie toute différente.

Pyrocatéchine dibromée α.

Dibromopyrocatéchine. — (*Dibromophendiol*-1, 2)
C^6H^2-OH-OH-Br-Br.

Préparation. — Elle a été obtenue par l'action de 4 atomes de brome sur une molécule de pyrocatéchine : la formule de la réaction est

$$C^6H^6O^2 + 4Br = C^6H^4Br^2O^2 + 2HBr.$$

Je dissous 11gr de $C^6H^6O^2$ dans 50cc d'acide acétique et j'ajoute peu à peu, dans le mélange maintenu à 0°, 32gr de brome dissous dans 50cc d'acide acétique; le brome est absorbé immédiatement. La solution acétique, évaporée au bain-marie presque complètement est précipitée, après refroidissement, par de l'eau ajoutée peu à peu et mélangée d'une petite quantité de solution d'acide sulfureux. Il se précipite un corps huileux qui bientôt se solidifie et se dépose sous forme de poudre cristalline au fond du vase. Je recueille par filtration à la trompe les cristaux ainsi précipités, lave et purifie par des cristallisations dans l'acide acétique étendu et toujours en présence d'acide sulfureux.

---

(1) *Annales de Liebig*, t. CLXXVII, p. 187.
(2) *Berichte*, t. XX, p. 1776.

C'est une pyrocatéchine dibromée qui cristallise, anhydre, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes.

Les combustions ont été faites en tube fermé avec de l'oxyde de cuivre mélangé de chromate de plomb : le brome a été dosé à l'état de bromure d'argent après calcination de la substance avec de la chaux.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Substance...	0,4144	0,5782	0,4178	0,507	0,630
CO^2.........	0,4040	0,5628	»	»	»
H^2O........	0,0690	0,0846	»	»	»
AgBr.......	»	»	0,586	0,716	0,8746

D'où

	Calculé pour $C^6H^4Br^2O^2$.	Trouvé I.	II.	III.	IV.	V.
C....	26,86 %	26,56	26,53	»	»	»
H....	1,49	1,85	1,62	»	»	»
Br...	59,70	»	»	59,66	60,05	58,98

Propriétés physiques. — La pyrocatéchine dibromée α cristallise de ses solutions, dans l'acide acétique étendu ou l'alcool étendu, en prismes incolores, épais, allongés, brillants dans le liquide mais devenant opaques à l'air. Cristallisée de l'éther elle est en lamelles aplaties, groupées en forme de feuilles de fougère.

Elle est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante : très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, la benzine, le chloroforme.

Son point de fusion est 92°-93° : elle peut être volatilisée à une température élevée, mais elle brunit et s'altère en partie.

Propriétés chimiques. — La pyrocatéchine dibromée est facilement altérée par l'air et la lumière et devient rapidement rouge, puis brune. Les solutions (à moins qu'elles ne contiennent un corps réducteur comme l'acide sulfureux) se colorent rapidement en brun.

Traitée par le brome, elle donne de la pyrocatéchine

tétrabromée qu'un excès de brome transforme en orthoquinone tétrabromée. Le chlore déplace le brome en donnant les différents dérivés chlorés de $C^6H^6O^2$.

Dans le but d'arriver à une orthoquinone dibromée $C^6H^2Br^2O^2$, j'ai essayé l'action de l'acide azotique sur une solution acétique de $C^6H^4Br^2O^2$: je n'ai eu que des matières résineuses rouges, d'où il a cristallisé de l'acide oxalique.

L'acide sulfurique ne réagit pas à froid sur la pyrocatéchine dibromée α. Chauffé, il l'attaque vers 80°, et il y a dégagement d'acide sulfureux ; le produit étant dissous dans l'alcool chaud, par refroidissement, cristallise de longues aiguilles blanches qui, purifiées, ont l'aspect de la pyrocatéchine tétrabromée. Le point de fusion 192°-193° est le même ; leur solution acétique, traitée par l'acide azotique, donne de l'orthoquinone tétrabromée. Il y a donc, dans l'action à chaud de l'acide sulfurique sur $C^6H^4Br^2O^2$, formation de pyrocatéchine tétrabromée. Une partie de $C^6H^2Br^4O^2$ est détruite et le brome provenant de la destruction de la molécule se porte sur une autre portion de $C^6H^2Br^4O^2$ et donne le corps $C^6H^2Br^4O^2$. Il n'y a pas formation de dérivés sulfonés dans cette réaction. La pyrocatéchine dibromée se dissout dans les alcalis. Ces solutions se colorent rapidement : les acides reprécipitent $C^6H^4Br^2O^2$, mais altéré et coloré.

Les solutions de $C^6H^4Br^2O^2$ se colorent en vert par le perchlorure de fer ; la couleur vire au rouge par les alcalis.

Action de l'iodure de méthyle. — Formation de vératrol bibromé : $C^6H^2\text{-}Br^2\text{-}(OCH^3)^2$.

L'action de l'iodure de méthyle sur la pyrocatéchine dibromée α m'a donné un vératrol dibromé identique au corps obtenu par Merck (¹) dans l'action directe du brome sur le vératrol.

(¹) *Annales de Liebig*, t. CVIII, p. 61.

Préparation. — Je dissous 5gr de $C^6H^4Br^2O^2$ dans l'alcool méthylique, j'ajoute 10gr d'iodure de méthyle, 5gr de potasse et chauffe deux heures au réfrigérant ascendant; l'excès d'iodure de méthyle et d'alcool est évaporé au bain-marie et le résidu précipité par l'eau; il se dépose une masse cristalline qui est purifiée par cristallisations dans l'alcool.

Propriétés. — L'aspect de ce corps est le même que celui du dérivé bromé du vératrol obtenu directement: le point de fusion 91° est le même.

L'acide nitrique fumant réagissant soit sur le vératrol bromé obtenu directement, soit sur celui préparé par éthérification de $C^6H^4Br^2O^2$, donne le même dérivé dibromomononitré (*voir* p. 506).

Un dosage de brome dans le vératrol dibromé, obtenu en partant de la pyrocatéchine dibromée, a donné :

Substance...	0,532	AgBr..	0,677	d'où	Br = 54,13 %
Calculé pour $C^8H^{10}Br^2O^2$					Br = 54,05

Soit un chiffre correspondant à un vératrol dibromé.

Action de l'anhydride acétique sur $C^6H^4Br^2O^2(\alpha)$.
Ether diacétique $C^6H^2Br^2(O-CO-CH^3)^2$.

Il a été obtenu en chauffant, deux heures au réfrigérant ascendant, 5gr de $C^6H^4Br^2O^2$ avec un excès d'anhydride acétique. La liqueur refroidie laisse déposer une masse blanche cristalline qui est purifiée par cristallisation dans l'alcool.

Cet éther diacétique se présente en belles aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, solubles à chaud; leur point de fusion est 109°-110° : les solutions alcooliques ne se colorent pas par le perchlorure de fer.

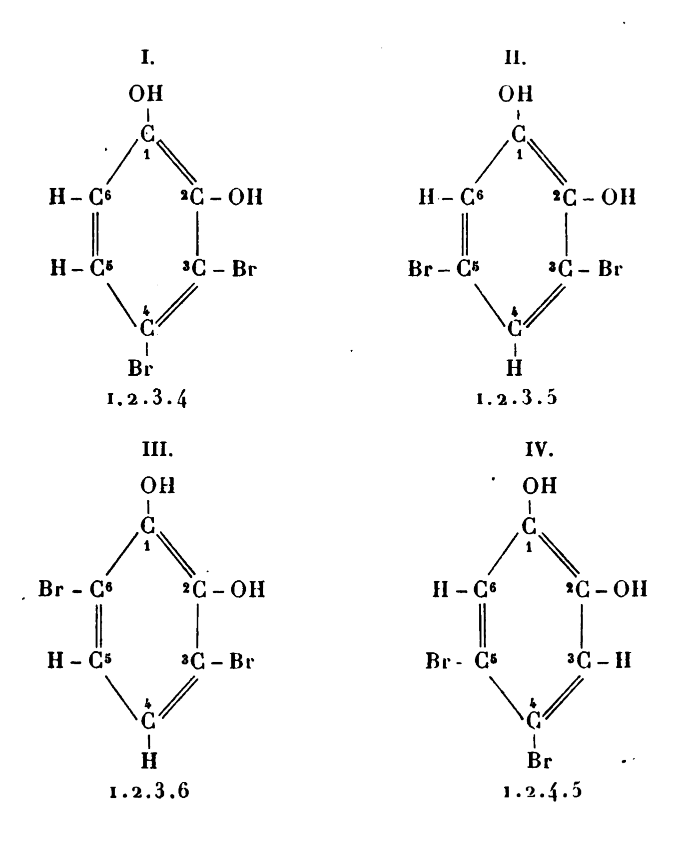
Constitution de $C^6H^4Br^2O^2(\alpha)$.

Les considérations suivantes montrent que ce corps est bien une pyrocatéchine dibromée :

1° Il possède des fonctions phénoliques, car il se dissout dans les alcalis et les acides le précipitent de ces solutions avec toutes ses propriétés.

2° L'action de l'iodure de méthyle sur $C^6H^4Br^2O^2$ m'a donné un corps identique au vératrol dibromé, obtenu par l'action directe du brome sur le vératrol.

Quatre isomères sont possibles pour une pyrocatéchine dibromée.



Il convient d'abord d'éliminer la formule II, car j'ai pu obtenir la pyrocatéchine dibromée $\underset{1}{\mathrm{OH}}-\underset{2}{\mathrm{OH}}-\underset{3}{\mathrm{Br}}-\underset{5}{\mathrm{Br}}$; elle est complètement différente du corps préparé par l'action du brome sur la pyrocatéchine.

La formule III ($\underset{1}{\mathrm{OH}}-\underset{2}{\mathrm{OH}}-\underset{3}{\mathrm{Br}}-\underset{6}{\mathrm{Br}}$) peut aussi être éliminée comme il résulte de ce qui suit.

Je décrirai dans le Chapitre II (*voir* p. 498) un vératrol mononitré $C^6H^3-\underset{1}{\mathrm{OCH^3}}-\underset{2}{\mathrm{OCH^3}}-\underset{3}{\mathrm{AzO^2}}$ qui, traité par le brome, donne un dérivé dibromé : ce dérivé est donc un vératrol dibromomononitré et a pour formule $C^6H^3-\underset{1}{\mathrm{OCH^3}}-\underset{2}{\mathrm{OCH^3}}-\underset{3}{\mathrm{AzO^2}}-Br-Br$. D'autre part, par l'action de l'acide nitrique fumant sur le vératrol dibromé, obtenu en partant de la pyrocatéchine par bromuration, puis méthylation, j'ai obtenu le même dérivé dibromomononitré. Le vératrol dibromomononitré ayant été obtenu en partant d'une pyrocatéchine nitrée $C^6H^3-\underset{1}{\mathrm{OH}}-\underset{2}{\mathrm{OH}}-\underset{3}{\mathrm{AzO^2}}$, d'autre part, en partant du vératrol dibromé, il en résulte que dans le vératrol dibromé l'une des deux positions 3 ou 6 est restée libre, autrement dit que le vératrol dibromé ne peut posséder la formule III ($\underset{1}{\mathrm{OCH^3}}-\underset{2}{\mathrm{OCH^3}}-\underset{3}{\mathrm{Br}}-\underset{6}{\mathrm{Br}}$); il ne reste donc possible que la formule I ($\underset{1}{\mathrm{OH}}-\underset{2}{\mathrm{OH}}-\underset{3}{\mathrm{Br}}-\underset{4}{\mathrm{Br}}$) ou IV ($\underset{1}{\mathrm{OH}}-\underset{2}{\mathrm{OH}}-\underset{4}{\mathrm{Br}}-\underset{5}{\mathrm{Br}}$).

Deuxième pyrocatéchine dibromée.

3, 5 *Dibromopyrocatéchine*. (*Dibromo*-3, 5, *phendiol*-1, 2), *dérivé* β $C^6H^2-\underset{1}{\mathrm{OH}}-\underset{2}{\mathrm{OH}}-\underset{3}{\mathrm{Br}}-\underset{5}{\mathrm{Br}}$.

Ce dérivé bromé n'a pas été obtenu en partant de la pyrocatéchine, mais par une série de réactions ayant l'orthonitrophénol comme point de départ.

L'orthonitrophénol, en solution dans la potasse et traité par l'eau de brome, donne un précipité jaune qui est un

orthonitrophénol dibromé (Goldstein) (1). D'autre part, Körner (2) a obtenu le même dérivé dans l'action de l'acide azotique sur le phénol dibromé 2, 4 : il en résulte que la constitution de cet orthonitrophénol dibromé est

```
            OH                                      OH
            |                                       |
            C                                       C
          /  1 \\                                 /   \\
AzO² - C⁶       ²C - Br        ou,         Br - C⁶       ²C - AzO²
       ||        |           ce qui             ||        |
H - C⁵          ³C - H       revient       H - C⁵        ³C - H
       \       //            au même,           \       //
          4 C                                      4 C
            |                                       |
            Br                                      Br
```

L'orthonitrophénol dibromé, ainsi préparé, est une poudre jaune pâle qui, réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, donne le chlorhydrate d'orthoaminophénol dibromé (3).

Ce chlorhydrate, dissous dans l'eau, est traité par la quantité théorique de nitrite de soude, ce qui précipite un diazo-orthophénol dibromé sous forme de poudre jaune. C'est en partant de ce dérivé diazoïque que je suis arrivé à une pyrocatéchine dibromée.

Préparation. — Le dérivé diazoïque, chauffé avec de l'eau seule à 100°, n'est pas décomposé; mais si l'on ajoute de la poudre de cuivre préparée comme l'indique M. Gattermann (4), en précipitant une solution de sulfate de cuivre par de la poussière de zinc, le diazoïque est décomposé, il y a dégagement d'azote et la liqueur se décolore. Quand la réaction est terminée, je filtre et traite

---

(1) *Journal de la Société chimique russe*, t. X, p. 354.
(2) *Annales de Liebig*, t. CXXXVII, p. 207.
(3) Hölz, *J. für praktische Chemie*, 2e série, t. XXXII, p. 69.
(4) *Berichte*, t. XXIII, p. 1218.

la liqueur refroidie par l'éther. Celui-ci, évaporé, laisse un résidu brun, qui se prend bientôt en une masse cristalline très colorée. Le rendement est du reste extrêmement faible.

J'ai essayé vainement de purifier cette masse brune par dissolution, et je n'ai pu la faire cristalliser dans aucun dissolvant.

L'action de l'anhydride acétique sur le résidu contenant la pyrocatéchine dibromée β m'a donné un éther diacétique cristallisant et facile à purifier. C'est en partant de l'éther diacétique, préparé comme il sera dit plus loin, que j'ai pu isoler la pyrocatéchine dibromée 3,5.

Je dissous 5gr d'éther diacétique dans l'alcool et j'ajoute 2gr de potasse en solution alcoolique; au bout d'une demi-heure de contact, j'ajoute de l'eau, sature par l'acide chlorhydrique et extrais par l'éther. Celui-ci, évaporé, laisse un résidu brun qui, après dessiccation, est dissous dans le sulfure de carbone : ce dissolvant dissout la pyrocatéchine dibromée β et très peu les matières colorantes brunes qui l'accompagnent. Le sulfure de carbone est évaporé dans le vide et le résidu dissous dans l'alcool étendu : au bout de quelques jours, il se dépose de petites masses prismatiques incolores, qui sont purifiées par une seconde cristallisation.

Propriétés. — La pyrocatéchine dibromée 3,5 se présente en petits cristaux aplatis, groupés en feuilles de fougère et s'altérant à la lumière avec rapidité. Elle est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble à chaud, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, les solutions alcalines, insoluble dans la ligroïne. Son point de fusion est 58°-60°.

Ses solutions se colorent en vert par le perchlorure de fer.

Exposée aux vapeurs de brome, elle donne une masse cristallisée rouge, formée de cristaux dont l'aspect est

identique à ceux de l'orthoquinone tétrabromée $C^6Br^4O^2$. La solution alcoolique de ces cristaux rouges, bouillie avec de l'acide sulfureux, se décolore et, après refroidissement, l'eau précipite de fines aiguilles blanches qui sont purifiées par cristallisations dans l'alcool. Le point de fusion de ces cristaux aiguillés est 192°-193°, point de fusion de la pyrocatéchine tétrabromée.

La pyrocatéchine dibromée 3,5, traitée par le brome, donne donc de la pyrocatéchine tétrabromée, qu'une action plus prolongée du réactif transforme en orthoquinone tétrabromée.

La composition de la pyrocatéchine dibromée 3,5 se déduit de celle de son éther diacétique.

Action de l'anhydride acétique. — Éther diacétique

$$C^6H^2-(OCOCH^3)^2-\underset{3}{Br}-\underset{5}{Br}.$$

L'éther diacétique, qui a servi à isoler la pyrocatéchine dibromée 3,5, est obtenu par l'action directe de l'anhydride acétique sur le produit brut provenant de la décomposition de l'orthodiazophénol dibromé. Je fais bouillir deux heures, au réfrigérant ascendant, 1 partie du produit brut avec 2 parties d'anhydride acétique : au bout de ce temps, j'ajoute une petite quantité d'eau au mélange, maintiens au bain-marie pour décomposer l'excès d'anhydride acétique et, après refroidissement, précipite par l'eau froide.

Le précipité ainsi obtenu est essoré, lavé à la trompe et purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu.

Propriétés. — Il se présente sous forme de lamelles cristallines, incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, etc. Le point de fusion de ces cristaux est 95°-96°. Il diffère complètement par l'aspect et par le point de

fusion de l'éther diacétique de la pyrocatéchine dibromée α : l'éther du dérivé α est cristallisé en aiguilles blanches et fond à 109°-110°.

La formule de l'éther diacétique de la pyrocatéchine dibromée 3,5 est $C^6H^2Br^2(O.COCH^3)^2 + H^2O$, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

Combustion et dosages du brome.

	I.	II.	III.	IV.
Substance......	0,437	0,5552	0,5872	0,5998
CO^2............	0,5158	»	»	»
H^2O...........	0,110	»	»	»
AgBr..........	»	0,560	0,6058	0,6065

d'où

	Calculé pour $C^{10}H^{10}Br^2O^5$.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.
C....	32,43 %	32,19	»	»	»
H....	2,70	2,79	»	»	»
Br...	43,24	»	42,91	43,90	43,02

Action de l'iodure de méthyle sur la pyrocatéchine dibromée-3,5.

J'ai fait réagir l'iodure de méthyle sur la pyrocatéchine dibromée 3,5 en solution dans la potasse alcoolique; je n'ai pu, dans cette réaction, obtenir de corps cristallisé. La pyrocatéchine dibromée α, au contraire, donne très facilement, dans ces conditions, un vératrol dibromé bien cristallisé.

Essais de préparation d'une pyrocatéchine monobromée ou d'une pyrocatéchine tribromée.

Dans le but d'obtenir des corps de formule $C^6H^5BrO^2$ ou $C^6H^3Br^3O^2$, j'ai fait les réactions suivantes :

1° J'ai traité 1 molécule de pyrocatéchine par 2 atomes

de brome, puis 1 molécule de pyrocatéchine par 6 atomes de brome : j'ai eu dans la première réaction un mélange de $C^6H^6O^2$ et $C^6H^4Br^2O^2$; dans la seconde, un mélange de $C^6H^4Br^2O^2$ et $C^6H^2Br^4O^2$;

2° J'ai traité par les réducteurs (acide acétique et zinc, acide sulfurique et zinc, etc.) les pyrocatéchines dibromée et tétrabromée : ces deux corps n'ont pas été altérés et n'ont perdu ni leur brome ni leurs fonctions phénoliques.

En résumé, je n'ai obtenu ni pyrocatéchine monobromée, ni pyrocatéchine tribromée.

ACTION DE L'IODE SUR LA PYROCATÉCHINE.

J'ai fait réagir l'iode sur la pyrocatéchine dans les conditions suivantes :

1° Iode et oxyde jaune de mercure sur une solution éthérée de pyrocatéchine;

2° Action d'un mélange d'iodure et d'iodate de potassium sur une solution aqueuse de pyrocatéchine additionnée d'acide acétique.

Dans les deux cas, je n'ai pu obtenir de dérivés iodés : il y a eu formation, en très petite quantité, d'une matière amorphe, brune, que je n'ai pu obtenir cristallisée et dont l'étude n'a pas été poursuivie.

L'iode agit comme oxydant sur la pyrocatéchine tétrachlorée et la pyrocatéchine tétrabromée et les transforme en quinones chlorées $C^6Cl^4O^2$ et quinones bromées $C^6Br^4O^2$.

CHAPITRE II.

DÉRIVÉS DES PYROCATÉCHINES MONONITRÉES.

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLE SUR LES PYROCATÉCHINES MONONITRÉES. — VÉRATROLS MONONITRÉS.

Les pyrocatéchines mononitrées sont au nombre de deux :

1° Pyrocatéchine mononitrée α, volatile dans la vapeur d'eau, obtenue par Weselsky et Bénédickt (¹) dans l'action de l'acide nitrique fumant sur une solution éthérée de pyrocatéchine;

2° Pyrocatéchine mononitrée β, préparée par Bénédickt (²) en faisant réagir le nitrite de soude et l'acide sulfurique sur une solution aqueuse de pyrocatéchine.

J'ai étudié l'action de l'iodure de méthyle sur ces deux corps nitrés, dans le but d'obtenir les vératrols mononitrés correspondants. Quelques observations faites à propos de ces vératrols nitrés permettent d'établir les formules de constitution des deux pyrocatéchines mononitrées.

1° Action de l'iodure de méthyle sur la pyrocatéchine mononitrée α.

3 *Nitrovératrol (nitro 3-dioxyméthanephène* 1,2)

$$C^6H^3\underset{1}{-}OCH^3\underset{2}{-}OCH^3\underset{3}{-}AzO^2.$$

Préparation. — Je chauffe en tube scellé, à 100° pendant quatre heures, 5gr de nitropyrocatéchine α, 20gr d'iodure de méthyle et 5gr de potasse en solution dans l'alcool méthylique.

Le contenu du tube est évaporé, j'ajoute au résidu une solution alcaline et j'extrais par l'éther; celui-ci, évaporé, laisse un résidu que je fais cristalliser dans l'alcool étendu. C'est un vératrol mononitré, comme il résulte de l'analyse suivante :

Dosage d'azote.

Poids de substance...............	0,405
Volume d'azote recueilli..........	26cc,2

($P = 763$, $t = 10°$).

(¹) *Monatshefte*, t. III, p. 386.
(²) *Berichte*, t. XI, p. 362.

Ce qui donne, en centièmes :

		Calculé pour $C^8H^9AzO^4$.
Az..............	7,76	7,65 %

Propriétés. — Ce vératrol mononitré est en lamelles allongées ou en prismes aplatis groupés en faisceaux. Il est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

Son point de fusion est 64°-65°. Chauffé, il peut être volatilisé, et, si l'on opère sur de petites quantités, il n'y a pas de décomposition sensible.

J'ai essayé de préparer ce corps en partant du vératrol : pour cela, j'ai fait réagir l'acide nitrique fumant sur des solutions éthérées de vératrol en différentes proportions. Je n'ai pu obtenir que le 4-nitrovératrol, dont il sera question plus loin.

Constitution. — La formule du vératrol

```
              OCH³
               |
               C
             / 1 \\
    H - C⁶          ²C - OCH³
        ||           |
    H - C⁵          ³C - H
             \ 4 //
               C
               |
               H
```

montre qu'il n'y a que deux mononitrovératrols possibles, l'un

(I) $C^6H^3-\underset{1}{OCH^3}-\underset{2}{OCH^3}-\underset{3\text{ ou }6}{AzO^2}$,

l'autre

(II) $C^6H^3-\underset{1}{OCH^3}-\underset{2}{OCH^3}-\underset{4\text{ ou }5}{AzO^2}$.

Nous verrons que le mononitrovératrol dont il est ques-

tion plus loin possède la formule (II). Il en résulte que le nitrovératrol obtenu en partant de la nitropyrocatéchine α possède la formule (I), c'est-à-dire

$$C^6H^3 - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OCH^3} - \underset{3}{AzO^2}.$$

2° Action de l'iodure de méthyle sur la pyrocatéchine mononitrée β.

4 Nitrovératrol - (nitro 4 - dioxyméthanephène 1,2)

$$C^6H^3 - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OCH^3} - \underset{4}{AzO^2}.$$

L'action de l'iodure de méthyle sur la pyrocatéchine mononitrée β, $C^6H^3 - \underset{1}{OH} - \underset{2}{OH} - AzO^2$, m'a donné un vératrol identique par l'aspect, le point de fusion (96°) et toutes ses propriétés au vératrol mononitré obtenu par Merk (¹) dans l'action directe de l'acide nitrique sur le vératrol; il y a donc formation du même dérivé : d'une part, dans l'action de l'acide nitrique sur le vératrol, d'autre part, dans l'action de l'iodure de méthyle sur la pyrocatéchine nitrée β.

Constitution. — L'étude de ce vératrol nitré a été reprise par M. Moureu (²) qui a fixé sa constitution.

Pour cela il a préparé l'amine correspondante et transformé cette amine en dérivé diazoïque. Ce dérivé diazoïque, traité par la méthode de Sandmeyer (sulfate de cuivre et cyanure de potassium), lui a donné un nitrile $C^6H^3 - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OCH^3} - CAz$ que M. Moureu a pu identifier avec le nitrile de l'acide vératrique, acide qui a pour formule $C^6H^3 - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OCH^3} - \underset{4}{CO^2H}$. Il résulte de là que ce mononitrovératrol a pour formule

$$C^6H^3 - \underset{1}{OCH^3} - \underset{2}{OCH^3} - \underset{4}{AzO^2}.$$

(¹) *Annales de Liebig*, t. CVIII, p. 60.
(²) *Journal de Pharmacie*, 6ᵉ série, t. III; p. 364.

Constitution des pyrocatéchines mononitrées.

La constitution des deux mononitrovératrols étant établie, celles des pyrocatéchines nitrées correspondantes s'en déduit d'elle-même.

1° Pyrocatéchine nitrée α. Pyrocatéchine volatile dans la vapeur d'eau : $C^6H^3 - \underset{1}{OH} - \underset{2}{OH} - \underset{3}{AzO^2}$.

2° Pyrocatéchine nitrée β non volatile dans la vapeur d'eau : $C^6H^3 - \underset{1}{OH} - \underset{2}{OH} - \underset{4}{AzO^2}$.

ACTION DES HALOGÈNES SUR LES PYROCATÉCHINES MONONITRÉES.

J'ai étudié l'action du chlore et du brome sur les deux pyrocatéchines mononitrées.

Chlore. — J'ai fait réagir, sur les deux pyrocatéchines mononitrées, le chlore en différentes proportions : je n'ai pu dans aucun cas obtenir de dérivés chloronitrés. Je n'ai isolé dans ces réactions que la pyrocatéchine tétrachlorée, et de l'orthoquinone tétrachlorée, mélangées de matières résineuses incristallisables.

Le chlore même employé avec ménagement décompose les pyrocatéchines nitrées.

Brome. — L'action non ménagée du brome a donné de même de la pyrocatéchine tétrabromée et des produits d'oxydation de ce corps. J'ai pu cependant, mais en ménageant l'action du brome, obtenir dans les deux cas un dérivé monobromé mononitré.

Je décrirai successivement ces deux corps.

ACTION DU BROME SUR LA 3-NITRO-PYROCATÉCHINE.

Bromo-3-nitropyrocatéchine (*Bromo-nitro-3-phendiol-1,2*)

$$C^6H^2 - \underset{1}{OH} - \underset{2}{OH} - \underset{3}{AzO^2} - Br.$$

Préparation. — Je fais dissoudre 1 molécule ($7^{gr},75$) de 3-nitropyrocatéchine dans 50^{cc} d'éther, j'ajoute peu

à peu 8gr (2 atomes) de brome, et laisse plusieurs jours en contact. Au bout de ce temps je détruis l'excès de brome par quelques gouttes de solution d'acide sulfureux dans l'alcool, laisse évaporer l'éther à l'air libre et place le résidu dans le vide. Le lendemain le résidu, d'abord visqueux, est transformé en une masse cristalline.

Le produit de la réaction est formé du dérivé bromonitré et de 3-nitropyrocatéchine non altérée; je les sépare par l'eau froide qui dissout la 3-nitropyrocatéchine, tandis que le dérivé bromé est insoluble. Je le purifie en le dissolvant dans l'alcool absolu, puis en ajoutant de l'eau qui précipite le corps bromonitré : ce précipité est essoré à la trompe, lavé avec de l'eau faiblement alcoolisée et finalement purifié par cristallisations dans l'alcool étendu.

C'est une pyrocatéchine monobromée mononitrée comme il résulte des analyses suivantes :

Dosages du brome à l'état de bromure d'argent.

	I.	II.	III.
Substance...	0,2406	0,466	0,312
AgBr......	0,193	0,3738	0,253

ce qui donne

	Calculé pour $C^6H^4BrAzO^4$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Trouvé. III.
Br........	34,18 %	34,13	34,01	34,50

Propriétés. — Ce corps se présente sous forme de petits prismes allongés en forme de navettes, ou en aiguilles aplaties jaune d'or et s'altérant facilement à la lumière. Son point de fusion est 109°-110°; il est très sensible à l'action de la chaleur qui le transforme facilement en substances incristallisables; c'est pourquoi il faut éviter de le chauffer pendant sa préparation. Il peut être sublimé, mais la partie liquéfiée et volatilisée ne reprend que très lentement son aspect cristallin. Il est presque insoluble

dans l'eau froide, un peu plus soluble à chaud, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Les solutions traitées par les alcalis donnent une coloration rouge sale. Il se combine avec les bases pour donner des sels. Le sel ammoniacal est en petits prismes jaune rouge et groupés en étoiles.

ACTION DU BROME SUR LA 4-NITROPYROCATÉCHINE.

Bromo-4-nitropyrocatéchine (*Bromo-nitro-4-phendiol-*1, 2),

$$C^6H^2 - \underset{1}{OH} - \underset{2}{OH} - \underset{4}{AzO^2} - Br.$$

Préparation. — Je fais dissoudre $7^{gr},75$ (1 molécule) de 4-nitropyrocatéchine dans 50^{cc} de chloroforme et j'ajoute 8^{gr} (2 atomes) de brome. Après vingt-quatre heures de contact, je détruis l'excès de brome par une solution alcoolique d'acide sulfureux et évapore le chloroforme d'abord au bain-marie, puis dans le vide. Au bout de quelque temps il reste un résidu jaune cristallin que je purifie par des cristallisations dans l'alcool étendu.

C'est une pyrocatéchine monobromée mononitrée et isomère du dérivé décrit précédemment.

Les analyses ont donné :

Dosages du brome.

	I.	II.
Substance	0,311	0,564
AgBr	0,2542	0,4525

d'où

	Calculé pour $C^6H^4BrAzO^4$.	Trouvé I.	II.
Br	34,18 °/₀	34,75	34,14

Propriétés. — Ce corps se présente en longues aiguilles fines de couleur jaune clair. Il est insoluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, soluble dans l'alcool et l'éther.

Son point de fusion est 138°-140°. Il est beaucoup plus stable et moins sensible à l'action de la chaleur que le dérivé bromé de la 3-nitropyrocatéchine; il peut être volatilisé en petite quantité et se sublime en longues aiguilles jaunes. Les solutions se colorent en pourpre par les alcalis : il possède des propriétés acides et donne des sels avec les bases. Je décrirai le sel de baryum.

Sel de baryum : $(C^6H^3O^2BrAzO^2)^2Ba$. — Le sel de baryum s'obtient en saturant une solution bouillante de pyrocatéchine monobromée mononitrée par du carbonate de baryum; après filtration, le sel cristallise en aiguilles rouge orangé, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude.

Ce sel a pour formule $(C^6H^3O^2BrAzO^2)^2Ba$, comme il résulte des analyses suivantes :

Dosages du brome et du baryum.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Substance..	0,3283	0,3416	0,3485	0,3796	0,3693
AgBr......	0,2093	0,2153	»	»	»
$BaSO^4$.....	»	»	0,1356	0,144	0,1422

d'où

	Calculé pour $C^{12}H^6Br^2Az^2O^8Ba$.	I.	II.	III.	IV.	V.
Br...	26,53 %	27,10	26,81	»	»	»
Ba...	22,71	»	»	22,62	22,25	22,37

Action de l'iodure de méthyle (Vératrol monobromé mononitré)

$$C^6H^2-\underset{1}{O}CH^3-\underset{2}{O}CH^3-\underset{4}{Az}O^2-Br.$$

La pyrocatéchine monobromée-4-nitrée, chauffée avec de la potasse et de l'iodure de méthyle, donne un vératrol bromonitré en aiguilles jaune pâle dont le point de fusion est 111°-112°. Le même corps a été obtenu dans l'action du brome sur le 4-nitrovératrol.

ACTION DU BROME SUR LE 3-NITROVÉRATROL.

Formation d'un vératrol mononitré dibromé :

$$C^6H-(OCH^3)^2-\underset{3}{AzO^2}-Br^2.$$

Préparation. — Je dissous 5^{gr} de 3-nitrovératrol dans 20^{cc} d'acide acétique, ajoute 15^{gr} de brome et chauffe quatre heures au bain-marie. Je traite alors par une solution d'acide sulfureux pour enlever l'excès de brome et après refroidissement, précipite par l'eau une poudre cristalline. Les cristaux sont recueillis, lavés et purifiés par des cristallisations dans l'alcool, où leur solubilité est faible à froid.

C'est un vératrol mononitré dibromé, comme le montrent les analyses suivantes :

Dosages du brome.

	I.	II.
Substance...........	0,422	0,5156
AgBr...............	0,463	0,5642

d'où

	Calculé pour $C^8H^7AzO^4Br^2$.	Trouvé I.	Trouvé II.
Br......	46,92 %	46,91	46,57

Propriétés. — Cristaux soit isolés et prismatiques, soit groupés en masses dentelées et formées par l'agglomération de prismes très petits, soit assez volumineux et formés de faisceaux d'aiguilles; leur couleur est jaune très pâle. Ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, plus solubles à chaud, solubles dans l'éther.

Le point de fusion est 149°-150°. Chauffés, ils se subliment et donnent par refroidissement une masse formée de cristaux aplatis et dentelés.

Le même corps a été obtenu dans l'action de l'acide nitrique fumant sur le vératrol dibromé α.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE FUMANT SUR LE VÉRATROL DIBROMÉ α.

Formation d'un vératrol mononitré dibromé

$C^6H-(OCH^3)^2-\underset{3}{AzO^2}-Br^2.$

J'ai fait réagir l'acide nitrique fumant sur le vératrol dibromé α, obtenu, soit en méthylant la pyrocatéchine dibromée α, soit par l'action directe du brome sur le vératrol : j'ai eu le même dérivé dans les deux cas.

Préparation. — Je dissous 5^{gr} de vératrol dibromé dans très peu de chloroforme et j'ajoute peu à peu de l'acide nitrique fumant : il y a une réaction vive, et bientôt se déposent des cristaux, que je sépare et purifie par des cristallisations dans l'alcool absolu.

C'est un vératrol dibromé mononitré, comme il résulte de l'analyse suivante :

Dosage du brome.

Substance.... 0,2686 AgBr........ 0,2967

d'où

		Calculé pour $C^8H^7AzO^4Br^2$.
Br..........	47,01 °/o	46,92

Propriétés. — L'aspect très caractéristique des cristaux, le point de fusion 149°-150° et toutes les propriétés sont exactement les mêmes que celles du vératrol dibromé mononitré obtenu dans l'action du brome sur le vératrol nitré 3. Il y a donc formation du même corps :

1° Dans l'action de Br sur $C^6H^3-\underset{1}{OCH^3}-\underset{2}{OCH^3}-\underset{3}{AzO^2}$;

2° Dans l'action de AzO^3H sur $C^6H^3-\underset{1}{OCH^3}-\underset{2}{OCH^3}-Br-Br$.

Constitution. — D'après ce qui a été dit à propos de la pyrocatéchine dibromée α (*voir* p. 488), le vératrol

dibromé mononitré ne peut avoir que l'une des deux formules

```
          O CH³                                   O CH³
            |                                       |
            C                                       C
          / 1 \\                                  / 1 \\
   H - C⁶        ²C - O CH³              Br - C⁶        ₂C - O CH³
       ||          |              ou         ||          |
  Br - C⁵        ³C - Az O²              Br - C⁵        ³C - Az O²
          \\ 4 //                                \\ 4 //
            C                                       C
            |                                       |
            Br                                      H
```

En effet, la formule $C^6\underset{4}{H}-\underset{1}{OCH^3}-\underset{2}{OCH^3}-\underset{3}{Br}-\underset{5}{Br}-\underset{6}{AzO^2}$ ne peut convenir à ce corps, puisqu'il a été obtenu en partant d'un vératrol dibromé préparé lui-même en partant d'une pyrocatéchine dibromée différente de $C^6H^2-\underset{1}{OH}-\underset{2}{OH}-\underset{3}{Br}-\underset{5}{Br}$.

De même, sa constitution ne peut être

$$C^6H-\underset{1}{OCH^3}-\underset{2}{OCH^3}-\underset{3}{Br}-\underset{6}{Br}-AzO^2,$$

puisque j'ai pu le préparer en partant du vératrol mononitré $C^6H^3-\underset{1}{OCH^3}-\underset{2}{OCH^3}-\underset{3}{AzO^2}$, et que nécessairement l'une des positions 3 ou 6 est occupée par un groupement AzO^2.

Il n'y a donc de possible que l'un des deux schémas donnés ci-dessus.

CHAPITRE III.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA PYROCATÉCHINE.

L'action de l'acide sulfurique sur la pyrocatéchine n'a pas encore été étudiée. J'ai fait réagir, sur la pyrocatéchine, d'abord l'acide sulfurique ordinaire à différentes

températures, puis l'acide sulfurique à 30 pour 100 d'anhydride. J'ai pu obtenir, dans ces conditions, deux acides pyrocatéchinesulfoniques nouveaux :

1° Un acide pyrocatéchinemonosulfonique avec l'acide sulfurique ordinaire ;

2° Un acide pyrocatéchinedisulfonique avec l'acide à 30 pour 100 d'anhydride.

Je décrirai successivement ces deux acides et quelques-uns de leurs dérivés.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE.

Formation d'acide pyrocatéchine-3-sulfonique (Acide phendiol-1, 2 — sulfonique-3) $C^6H^3 - \underset{1}{OH} - \underset{2}{OH} - \underset{3}{SO^3H}$.

Action de l'acide sulfurique à la température ordinaire.

Je mets en contact, à la température ordinaire, 10gr de pyrocatéchine avec 20gr d'acide sulfurique ordinaire : au bout de dix jours environ, le tout est pris en masse.

Je dissous dans l'eau, sature par le carbonate de baryum, en ayant soin de maintenir la liqueur légèrement acide, filtre et évapore jusqu'à commencement de cristallisation; les cristaux sont essorés à la trompe et purifiés par plusieurs cristallisations dans de l'eau légèrement alcoolisée : c'est en partant de ce sel que j'ai préparé l'acide correspondant; pour cela, je fais digérer au bain-marie un poids donné de sel de baryum avec la quantité calculée d'acide sulfurique; après filtration, la liqueur est évaporée et placée dans le vide, où elle se prend en masse au bout de quelque temps.

Propriétés. — L'acide pyrocatéchinesulfonique forme une masse cristalline, radiée, incolore, mais prenant rapidement une teinte jaune, puis brune; le point de fusion de ces cristaux est 52°-54°, difficile à déterminer exactement, car ils attirent l'humidité avec une grande rapidité.

Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ses solutions, de même que celles des sels, donnent avec le perchlorure de fer une coloration verte, que les alcalis font virer au rouge.

Sa composition se déduit des analyses de ses composés métalliques.

C'est un acide monobasique donnant facilement des sels avec les bases.

Sel de potassium : $C^6H^3 - \underset{1}{OH} - \underset{2}{OH} - \underset{3}{SO^3K}$. — Le sel de potassium a été préparé soit en saturant exactement par la potasse une solution aqueuse de l'acide, soit en traitant un poids donné de sel de baryum par la quantité calculée de sulfate de potassium. Après filtration, la liqueur est évaporée et purifiée par cristallisation dans l'alcool.

Propriétés. — Ce sel est en longues aiguilles blanches, aplaties, groupées en étoiles. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid.

La formule est $C^6H^3(OH)^2SO^3K$: elle se déduit des analyses suivantes.

Le potassium a été dosé sous forme de sulfate, le soufre sous forme de sulfate de baryum après calcination de la substance avec un mélange de potasse et de nitrate de potassium.

	I.	II.
Substance	0,3245	0,3002
SO^4K^2	0,121	»
SO^4Ba	»	0,315

d'où, en centièmes,

	Calculé pour $C^6H^5O^5SK$.	I.	II.
K.........	17,10	16,71	»
S..........	14,01	»	14,41

Sel de baryum $(C^6H^3 - OH - OH - SO^3)^2Ba + 4H^2O$. — Le sel de baryum, préparé comme il a été dit ci-dessus et purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau, se présente sous forme de prismes incolores, plats, à arêtes

rectangulaires, groupés en faisceaux. Il est très soluble dans l'eau chaude, moins dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool, l'éther; ses solutions, exposées à la lumière, se colorent assez rapidement en rose, puis en brun, surtout si elles sont neutres ou alcalines : c'est pourquoi il est bon de faire les cristallisations en milieu légèrement acide.

C'est le sel de baryum d'un acide monosulfoné de la pyrocatéchine, cristallisé avec 4 molécules d'eau; il a pour formule $(C^6H^3-OH-OH-SO^3)^2Ba + 4H^2O$.

Maintenu dans le vide, à la température ordinaire et sur l'acide sulfurique, il ne perd pas son eau de cristallisation; à 100°, il se déshydrate, mais en même temps le sel brunit et s'altère.

Les analyses suivantes établissent sa composition.

Les combustions ont été faites en tube ouvert, avec un mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb : la substance est mélangée dans la nacelle avec de l'acide tungstique. Le baryum a été dosé à l'état de sulfate.

	I.	II.	III.	IV.
Substance....	0,3244	0,344	0,5635	0.437
CO^2..........	0,2896	0,3104	»	»
H^2O.........	0,0924	0,0985	»	»
SO^4Ba........	»	»	0,2238	0,174

d'où

	Calculé pour $C^{12}H^{18}O^{14}S^2Ba$.	Trouvé I.	II.	III.	IV.
C....	24,53 %	24,34	24,60	»	»
H....	3,06	3,16	3,18	»	»
Ba...	23,33	»	»	23,35	23,40
S....	10,90	»	»	»	»

Ce sel a donc pour formule

$$(C^6H^3-OH-OH-SO^3)^2Ba + 4H^2O.$$

Action de l'acide sulfurique à 100°.

Je chauffe trois heures, au bain-marie, 5gr de pyrocatéchine et 10gr d'acide sulfurique; le mélange reste liquide. Il est dissous dans l'eau et traité par le carbonate de baryum. J'obtiens un sel de baryum absolument identique avec celui préparé à froid.

Les analyses confirment ce résultat.

	I.	II.
Substance.........	0,2722	0,244
CO^2...............	0,2414	»
H^2O...............	0,077	»
SO^4Ba............	»	0,0975

d'où

	Calculé pour $C^{12}H^{18}O^{14}S^2Ba$.	Trouvé I.	Trouvé II.
C.........	24,53	24,18	»
H.........	3,06 °/o	3,14	»
Ba........	23,33	»	23,49

Il y a donc formation du même sulfoconjugué dans l'action de l'acide sulfurique, soit à froid, soit à chaud.

J'ai essayé aussi l'action de l'acide sulfurique à une température plus élevée : vers 120° la pyrocatéchine est attaquée, la matière se colore en noir et il y a dégagement d'acide sulfureux. En traitant par le carbonate de baryum, j'ai toujours obtenu le même sel barytique.

Constitution de l'acide pyrocatéchinemonosulfonique.

Voyons maintenant quelle est la constitution de l'acide pyrocatéchinemonosulfonique.

Tout d'abord, c'est un acide sulfoné et non un éther sulfurique de la pyrocatéchine. En effet :

1° Les solutions de cet acide et de ses sels prennent,

par le perchlorure de fer, une coloration verte intense, indiquant que la fonction orthodiphénol subsiste;

2° Une ébullition prolongée des solutions de l'acide sulfonique avec l'acide chlorhydrique concentré ne met pas en liberté d'acide sulfurique, différence avec les éthers sulfuriques des phénols. Si nous examinons la formule de constitution de la pyrocatéchine :

OH
|
C 1
H-C6 2C-OH
H-C5 3C-H
C 4
|
H

nous voyons qu'il n'y a que deux acides monosulfoconjugués possibles, les positions 3 et 6 d'une part, 4 et 5 de l'autre étant équivalentes.

Or Barth et Schmidt (1) ont obtenu, mais par une voie indirecte, un acide pyrocatéchinemonosulfonique.

Ils partent du sel de potassium d'un acide phénoldisulfonique $C^6H^3\text{-}\underset{1}{OH}\text{-}\underset{2}{SO^3H}\text{-}\underset{4}{SO^3H}$ découvert par Kékulé (2), en chauffant au bain-marie un mélange de 1 partie de phénol avec 4 parties d'acide sulfurique fumant.

Barth et Schmidt, en traitant par la potasse fondante à 300° le sel de potassium de cet acide phénoldisulfonique, ont obtenu un acide pyrocatéchinemonosulfonique dont les solutions se colorent en vert par le perchlorure de fer; ils décrivent, entre autres dérivés, les sels de potassium et de baryum de cet acide sulfoconjugué.

---

(1) *Berichte*, t. XIX, p. 1260.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, 1866, p. 693.

En remplaçant la potasse par la soude, le rendement en acide sulfonique est plus faible, mais il y a formation d'une certaine quantité d'acide protocatéchique

$$C^6H^3\text{-}\underset{1}{OH}\text{-}\underset{2}{OH}\text{-}\underset{4}{CO^2H}.$$

D'après Barth et Schmidt, une partie de l'acide pyrocatéchinesulfonique est détruite pendant cette réaction et donne de l'acide carbonique qui remplace le groupement SO^3H de l'acide pyrocatéchine-4-sulfonique. Il en résulte que la formule de cet acide est $C^6H^3\text{-}\underset{1}{OH}\text{-}\underset{2}{OH}\text{-}\underset{4}{SO^3H}$. J'ai refait, en suivant les indications de Barth et Schmidt, l'acide pyrocatéchinemonosulfonique ainsi que les sels de potassium et de baryum. J'ai constaté que ces sels étaient complètement distincts, par l'aspect, des dérivés correspondants obtenus dans l'action directe de l'acide sulfurique. Le sel de potassium de l'acide de Barth et Schmidt cristallise sous un aspect tout différent de celui du sel de potassium que j'ai isolé. Le sel de baryum de l'acide pyrocatéchine-4-monosulfonique est en aiguilles et cristallise anhydre; celui que j'ai obtenu est en lamelles prismatiques allongées et cristallise avec 4 molécules d'eau.

L'acide pyrocatéchinemonosulfonique que j'ai préparé est donc isomère de celui de Barth et Schmidt et a pour formule $C^6H^3\text{-}\underset{1}{OH}\text{-}\underset{2}{OH}\text{-}\underset{3}{SO^3H}$.

J'ai essayé l'action de la potasse fondante sur le sel de potassium de l'acide pyrocatéchine-3-sulfonique dans le but d'arriver à du pyrogallol. A 200°, il n'y a pas de réaction; à 300°, et en prolongeant l'action quelques heures, la potasse fondante réagit. La masse refroidie et dissoute dans l'eau est saturée par l'acide sulfurique; traitée par l'éther, elle abandonne à ce dissolvant de petites quantités d'une substance qui a l'aspect de la pyrocatéchine. Ce résidu, recristallisé dans la benzine, donne

des lamelles dont le point de fusion est 104°-105°, point de fusion de la pyrocatéchine; la solution se colore en vert par le perchlorure de fer; il y a donc eu, dans cette action de la potasse fondante, formation de pyrocatéchine, probablement par dédoublement d'un acide pyrocatéchinecarbonique formé dans la destruction d'une partie de la substance.

Je n'ai pu obtenir de pyrogallol.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE A 30 POUR 100 D'ANHYDRIDE SUR LA PYROCATÉCHINE.

Formation d'un acide pyrocatéchinedisulfonique (*Acide phendiol*-1,2-*disulfonique*-3,5).

$$C^6H^2\text{-}\underset{1}{OH}\text{-}\underset{2}{OH}\text{-}\underset{3}{SO^3H}\text{-}\underset{5}{SO^3H}.$$

L'action de l'acide sulfurique à 30 pour 100 d'anhydride sur la pyrocatéchine m'a donné des résultats tout différents de ceux obtenus avec l'acide sulfurique ordinaire; j'ai pu préparer, avec l'acide à 30 pour 100 d'anhydride, un acide pyrocatéchinedisulfonique.

Préparation. — Je chauffe au bain-marie un mélange de 5gr de pyrocatéchine et 20gr d'acide sulfurique à 30 pour 100 d'anhydride. Au bout de quelque temps, le mélange se prend en masse et je continue à chauffer jusqu'à ce que la quantité de cristaux ne paraisse plus augmenter, ce qui demande environ une heure.

Je dissous la masse dans l'eau et sature par le carbonate de potassium, dans le but de faire le sel de potassium (le sel de baryum, étant très peu soluble, se déposerait en même temps que le sulfate de baryum). Je filtre la liqueur laissée légèrement acide et évapore jusqu'à commencement de cristallisation; par refroidissement, le sulfate de potassium se dépose en partie; j'ajoute à la liqueur filtrée de l'alcool, ce qui sépare encore du sulfate, et aussitôt je filtre et évapore de nouveau.

Le sel de potassium de l'acide sulfonique se dépose avec de petites quantités de sulfate; je le purifie par cristallisations dans l'eau chaude, le sulfate reste dans les eaux-mères.

Le sel de potassium, ainsi obtenu, m'a servi à préparer l'acide.

Pour cela, je fais digérer un poids donné de sel de potassium avec la quantité calculée d'acide sulfurique; au bout de quelque temps, j'évapore à siccité le mélange et reprend par l'alcool absolu pour éliminer le sulfate; l'alcool est évaporé et le résidu, placé dans le vide, cristallise.

Propriétés. — L'acide pyrocatéchinedisulfonique, dont la composition se déduit de celle du dérivé potassique, forme une masse cristalline radiée, d'abord incolore, mais se colorant rapidement en brun, très soluble dans l'eau et l'alcool.

Il donne, avec le perchlorure de fer, une coloration verte tirant sur le bleu et virant au rouge par les alcalis; il se combine avec les bases pour donner des sels bibasiques; je décrirai le sel de potassium et le sel de baryum.

Sel de potassium $C^6H^2\text{-}OH\text{-}OH\text{-}SO^3K\text{-}SO^3K + H^2O$. — J'ai exposé plus haut la préparation de ce corps; il cristallise dans l'eau en petits prismes durs, allongés en forme de navette ou groupés en étoiles; précipité par l'alcool de ses solutions, il est en aiguilles ou en prismes aplatis; il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

C'est le sel d'un acide pyrocatéchine-disulfonique et il a pour formule $C^6H^4O^2(SO^3K)^2 + H^2O$.

Il ne perd pas son eau de cristallisation dans le vide. Les analyses suivantes établissent sa composition.

Les combustions ont été faites en tube ouvert avec un mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb; la substance est mélangée avec de l'acide tungstique. Le

potassium a été dosé à l'état de sulfate; le soufre à l'état de sulfate de baryum après calcination de la substance avec un mélange de potasse et de sel de nitre, et précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Substance..	0,238	0,1946	0,3348	0,300	0,4476	0,2162
CO^2.......	0,1784	0,1428	»	»	»	»
H^2O......	0,0412	0,0344	»	»	»	»
SO^4K^2.....	»	»	0,163	0,1424	0,2114	»
SO^4Ba....	»	»	»	»	»	0,2812

Ce qui, traduit en chiffres, donne :

	Calculé pour $C^6H^6O^9K^2S^2$.	Trouvé					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C.....	19,78 %	20,44	19,98	»	»	»	»
H.....	1,64	1,92	1,96	»	»	»	»
K.....	21,42	»	»	21,19	21,27	21,17	»
S.....	17,58	»	»	»	»	»	17,85

Sel de baryum. — Un poids de sel de potassium est mis à digérer au bain-marie avec la quantité calculée de chlorure de baryum et une quantité d'eau suffisante pour dissoudre le tout; au bout d'une heure, la liqueur est évaporée : le sel de baryum se dépose pendant l'évaporation.

Il est en petits prismes plats, groupés en étoiles, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, insoluble dans l'alcool.

Constitution de l'acide pyrocatéchinedisulfonique.

Pour déterminer la position des groupements SO^3H dans l'acide disulfonique, j'ai fait les deux réactions suivantes:

A. J'ai traité par l'acide sulfurique à 30 pour 100 d'anhydride le sel de potassium de l'acide pyrocatéchine-4-sulfonique (acide de Barth et Schmidt). Après une heure de digestion au bain-marie, j'étends d'eau, sature par le carbonate de potassium; la solution concentrée est reprise par de l'alcool à 50° bouillant, ce qui élimine le sulfate de potassium : l'alcool refroidi donne des cristaux d'un sel de potassium tout à fait identique par l'aspect au sel de potassium de l'acide pyrocatéchinedisulfonique que j'ai obtenu.

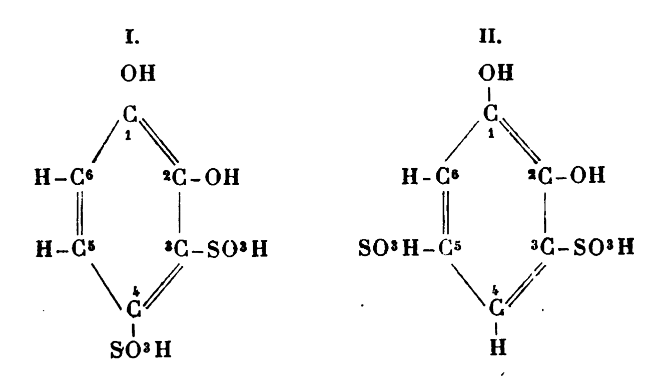
Une analyse confirme ce résultat.

Dosage du potassium à l'état de sulfate.

			Calculé pour $C^6H^6K^2S^2O^9$.
Substance.........	0,414		
SO^4K^2............	0,201		
D'où K............	21,76	K............	21,42 %

B. J'ai traité de la même façon le sel de potassium de l'acide pyrocatéchine-3-sulfonique et j'ai obtenu toujours le même pyrocatéchinedisulfonate de potassium.

Si nous nous reportons à la formule hexagonale de la pyrocatéchine, nous voyons qu'il y a quatre isomères possibles pour un disulfoconjugué de la pyrocatéchine :



III.

OH

C_1

SO^3H-C^6 ^2C-OH

$H-C^5$ $^3C-SO^3H$

C_4

H

IV.

OH

C_1

$H-C^6$ ^2C-OH

SO^3H-C^5 ^3C-H

C_4

SO^3H

Les deux réactions A et B éliminent les formules III et IV puisqu'on arrive au même dérivé disulfoné en partant d'une part de l'acide monosulfonique $C^6H^3\text{-}\underset{1}{OH}\text{-}\underset{2}{OH}\text{-}\underset{3\ ou\ 6}{SO^3H}$, d'autre part, de l'acide monosulfonique

$$C^6H^3\text{-}OH\text{-}OH\text{-}\underset{4\ ou\ 5}{SO^3H}.$$

Il ne reste donc possible que l'une des deux formules I ou II.

Il est très vraisemblable, étant donné le mode de formation de l'acide pyrocatéchinedisulfonique, que la formule II convient à cet acide.

J'ai fait réagir la potasse fondante sur le sel de potassium de l'acide pyrocatéchinedisulfonique, dans le but d'arriver à un phénol tétratomique $C^6H^2(OH)^4$.

Je chauffe, au creuset d'argent, 1 partie de sel de potassium et 10 parties d'hydrate de potassium. A 300°, il n'y a pas de réaction. A 350°, le dérivé sulfoné est attaqué. Au bout de quelques heures, je dissous dans l'eau, sature par l'acide chlorhydrique et extrais par l'éther. L'éther évaporé laisse un résidu organique insignifiant qui, recristallisé dans la benzine, donne des lamelles d'un corps ayant toutes les propriétés de la pyrocatéchine.

Je n'ai pu isoler d'autre substance dans cette réaction.

DEUXIÈME PARTIE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS DE L'HOMOPYROCATÉCHINE.

Homopyrocatéchine-*Méthylphendiol*-3.4 : $\underset{1}{CH^3}-C^6H^3-\underset{3}{OH}-\underset{4}{OH}$.

L'homopyrocatéchine a été découverte par Hugo Müller (1) dans l'action de l'acide iodhydrique sur le créosol. Plus tard, Neville et Winther (2) ont réalisé sa synthèse en partant du métanitro-paracrésol $C^6H^3-\underset{1}{CH^3}-\underset{4}{OH}-\underset{3}{AzO^2}$, synthèse qui établit sa constitution.

Jusqu'à ces dernières années l'homopyrocatéchine n'était connue qu'à l'état liquide. MM. Béhal et Desvignes (3), en reprenant l'étude de ce corps, ont pu l'obtenir cristallisée et décrire d'une façon précise ses propriétés physiques.

Ayant eu, au cours de ce travail, occasion de préparer des quantités assez considérables d'homopyrocatéchine, j'indiquerai avec détail le procédé dont je me suis servi pour obtenir ce phénol.

Je mets en dissolution, dans une lessive de soude, des portions de créosote soumises plusieurs fois à la distillation fractionnée, passant de 217° à 222° et par suite très riches en créosol. Elles sont d'abord débarrassées des huiles neutres par plusieurs traitements à l'éther, et la liqueur alcaline est saturée par l'acide sulfurique qui remet en liberté le créosol; celui-ci est recueilli et soumis à une distillation fractionnée.

J'élimine les produits qui passent au-dessous de 217° et

---

(1) *Jahresberichte*, 1864, p. 525.
(2) *Berichte*, t. V, p. 2983.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. IX, p. 144.

au-dessus de 222°, et la fraction 217°-222°, qui est constituée par du créosol presque pur, est traitée à la température du bain-marie par un courant d'acide bromhydrique [1] jusqu'à ce que le produit de la réaction se dissolve dans l'eau. Cette réaction est très longue et demande plusieurs jours. Le tout est dissous dans l'eau, et la solution traitée par une petite quantité d'éther qui enlève le créosol non attaqué. La solution aqueuse est évaporée et le résidu soumis à une distillation fractionnée, sous la pression réduite de 19^{cm} à 20^{cm} de mercure. Je recueille ce qui passe de 210° à 215° : c'est l'homopyrocatéchine contenant encore un peu de pyrocatéchine.

Je dissous la partie distillée dans deux fois son poids de benzine et, au bout de quelques jours, se déposent des cristaux de pyrocatéchine que je sépare par filtration.

Après distillation de la benzine, il reste un résidu liquide qui, fractionné sous la pression réduite de 19^{cm}, passe presque complètement de 210° à 215°. C'est un liquide à peine jaune, visqueux, qui ne tarde pas à se solidifier en une masse blanche. Cette masse blanche est l'homopyrocatéchine cristallisée, ne contenant qu'une trace de pyrocatéchine ; une analyse a donné :

Combustion.

Substance..........	= 0,322	$CO^2 = 0,795$	$H^2O = 0,192$
Ce qui donne........		$C = 67,32$	$H = 6,62$ %
Calculé pour $C^7H^8O^2$.		$C = 67,74$	$H = 6,45$

Propriétés. — Masse blanche, prenant rapidement à l'air une teinte rouge ou brune suivant les échantillons ; elle est très soluble dans l'eau et dans tous les dissolvants

(1) L'acide bromhydrique est obtenu par l'action du brome tombant goutte à goutte sur du phosphore rouge recouvert d'une couche d'eau; il est purifié par le passage dans une éprouvette tubulée contenant de la pierre ponce humide et du phosphore rouge.

et il a été impossible de l'obtenir cristallisée par simple solution.

Son point de fusion est 49°-50°, sa température d'ébullition 250°-255; le produit de la distillation est toujours coloré, aussi il vaut mieux la distiller sous pression réduite; sous la pression de 19^{cm} de mercure, elle passe de 210° à 215°.

Les solutions aqueuses prennent par le perchlorure de fer une coloration verte passant rapidement au brun.

J'ai préparé avec l'homopyrocatéchine ainsi obtenue un certain nombre de dérivés que je me propose de décrire.

CHAPITRE I.

ÉTHERS DE L'HOMOPYROCATÉCHINE.

J'ai étudié l'action de l'iodure de méthyle, de l'iodure d'éthyle, de l'anhydride acétique et du chlorure de benzoyle.

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLE.

Dans l'action de l'iodure de méthyle sur l'homopyrocatéchine il peut se former trois éthers.

1° Deux éthers monométhyliques : l'un

$$\underset{1}{CH^3} - C^6H^3 - \underset{3}{OCH^3} - \underset{4}{OH}$$

est le créosol; l'autre

$$\underset{1}{CH^3} - C^6H^3 - \underset{3}{OH} - \underset{4}{OCH^3}$$

a été obtenu par M. Limpach (¹) dans l'action de l'acide azoteux sur l'éther méthylique du paracrésol amidé, éther ayant pour formule $\underset{1}{CH^3} - C^6H^3 - \underset{3}{AzH^2} - \underset{4}{OCH^3}$.

(¹) *Berichte*, t. XXII, p. 350.

2° Éther diméthylique ou homovératrol

$$\underset{1}{CH^3}-C^6H^3-\underset{3}{O\,CH^3}-\underset{4}{O\,CH^3}.$$

Pour étudier l'action de l'iodure de méthyle sur l'homopyrocatéchine, je fais réagir l'iodure de méthyle sur des solutions d'homopyrocatéchine dans l'alcool méthylique après addition de potasse; suivant les proportions de ces différentes substances, on obtient des quantités très variables d'éthers monométhyliques et d'éther diméthylique.

Dérivés monométhylés.

Pour obtenir les dérivés monométhylés, j'opère de la façon suivante :

Je chauffe pendant quatre heures, au réfrigérant ascendant, 1 molécule d'homopyrocatéchine, soit $12^{gr},40$ en solution dans 20^{cc} d'alcool méthylique, j'ajoute 1 molécule ($5^{gr},60$) d'hydrate de potassium et 1 molécule ($14^{gr},20$) d'iodure de méthyle. Au bout de quatre heures je chasse l'alcool méthylique par évaporation, j'ajoute de l'eau et de la lessive de potasse et traite par l'éther qui enlève l'homovératrol.

La liqueur alcaline est traitée par l'acide sulfurique qui précipite le mélange des éthers monométhyliques. L'éther, par agitation, s'empare de ces corps et après évaporation laisse un résidu qui est soumis à la distillation fractionnée.

Les premières portions passent vers 180°, et la distillation se poursuit jusque vers 225°, ce qui montre qu'il n'y a là qu'un mélange. J'ai essayé de retirer de ce mélange du créosol, et pour cela je l'ai soumis plusieurs fois à la distillation fractionnée.

Après plusieurs rectifications la portion de liquide passant de 220° à 222°, c'est-à-dire à la température d'ébullition du créosol, possède une densité peu différente (1,1106 à 0°) de celle du créosol (D. à 0° = 1,1112).

Les analyses de cette portion ont donné :

Combustions en tube ouvert.

	I.	II.	III.
Substance....	0,1775	0,1978	0,178
CO^2.........	0,455	0,503	0,456
H^2O	0,1135	0,128	0,114

d'où

	Calculé pour $C^8H^{10}O^2$.	Trouvé I.	Trouvé II.	Trouvé III.
C....	69,56 %	69,85	69,35	69,82
H....	7,24	7,10	7,19	7,11

c'est-à-dire la composition d'un éther monométhylique.

Mais il n'y a là qu'un mélange et non du créosol pur, car cette fraction 220°-222° possède des propriétés différentes de celles du créosol.

1° Agitée avec de l'eau de baryte, elle donne un précipité pâteux et peu abondant, tandis que le créosol donne très facilement un dérivé cristallin;

2° MM. Tiemann et Mendelsohn (1), en oxydant par le permanganate de potassium l'éther acétique du créosol, ont obtenu de l'acide vanillique. J'ai essayé la même réaction sur la fraction 220°-222°.

Dans ce but 20gr de ce liquide sont chauffés au réfrigérant ascendant pendant quatre heures avec 40gr d'anhydride acétique, ce qui a pour but d'acétyler la fonction phénolique encore existante. Le mélange est mis en suspension dans de l'eau, et dans cette émulsion chauffée au bain-marie, j'ajoute une solution de permanganate de potassium à $\frac{1}{20}$ en ayant soin que la réaction soit toujours acide, et jusqu'à ce que la liqueur reste colorée en rouge; je filtre et, après addition d'un peu de bisulfite de soude pour détruire l'excès de permanganate, j'ajoute de la

---

(1) *Berichte*, t. X, p. 58.

soude jusqu'à réaction légèrement alcaline. La solution est évaporée au bain-marie; pendant cette évaporation l'éther acétique de l'acide formé par oxydation du groupement CH^3 des éthers monométhyliques est saponifié; quand la liqueur est réduite à un petit volume, j'acidule par l'acide sulfurique et j'extrais par l'éther.

L'éther évaporé laisse un résidu que je fais cristalliser dans l'alcool. Les cristaux ainsi obtenus sont en petits prismes aplatis et différents par l'aspect des aiguilles de l'acide vanillique; leur point de fusion, 249°-250°, est celui de l'acide isovanillique.

Une analyse a donné :

Combustion.

Substance.........	= 0,327	CO^2 = 0,682	H^2O = 0,142
d'où			
		C = 56,88 %	H = 4,82
Calculé pour $C^3H^8O^4$.....		C = 57,14	H = 4,82

La portion possédant le point d'ébullition du créosol renferme donc l'éther $\underset{1}{CH^3} - C^6H^3 - \underset{3}{OH} - \underset{4}{OCH^3}$.

Les deux éthers de l'homopyrocatéchine, quoique possédant des points d'ébullition différents (créosol, 221°-222°, autre éther méthylique 185°), ne peuvent être séparés par distillation fractionnée, puisque la fraction 220°-222° est constituée surtout par l'éther $\underset{1}{CH^3} - C^6H^3 - \underset{3}{OH} - \underset{4}{OCH^8}$ qui a donné par oxydation l'acide isovanillique.

En résumé, je n'ai pu isoler le créosol pur dans l'action de l'iodure de méthyle sur l'homopyrocatéchine.

Éther diméthylique. Homovératrol

(*Dioxyméthaneméthylphène*-3.4) : $CH^3 - C^6H^3 - (OCH^3)^2$.

Préparation. — Je chauffe au réfrigérant ascendant, pendant quatre heures, 1 molécule ($12^{gr},40$) d'homopyro-

catéchine, 2 molécules (30gr) d'iodure de méthyle et 2 molécules (11gr,20) de potasse en solution dans l'alcool méthylique. Après quatre heures, j'évapore l'excès de CH^3I et d'alcool. Au résidu j'ajoute une solution alcaline et j'agite avec de l'éther qui est décanté, lavé plusieurs fois avec une solution alcaline et évaporé. Il reste un résidu qui, desséché, distille presque complètement de 215° à 218°.

Propriétés. — Liquide incolore, insoluble dans l'eau et les solutions alcalines, soluble dans l'alcool, l'éther, etc. Son point d'ébullition est 216°-218°, D. à 0° = 1,0589.

Les solutions traitées par le perchlorure de fer ne donnent pas de coloration. C'est de l'homovératrol, comme le montrent les analyses suivantes :

Analyses.

	Tube ouvert.		
	I.	II.	III.
Substance...	0,261	0,1993	0,235
CO^2........	0,6741	0,5184	0,6125
H^2O.......	0,1826	0,1416	0,166

d'où

	Calculé pour $C^9H^{12}O^2$.	Trouvé I.	II.	III.
C....	71,05 %	70,46	70,93	71,06
H....	7,88	7,77	7,89	7,84

ACTION DE L'IODURE D'ÉTHYLE.

L'action de l'iodure d'éthyle sur l'homopyrocatéchine m'a donné des résultats analogues à ceux obtenus avec l'iodure de méthyle.

Il peut se former :

1° Deux éthers monoéthyliques, l'un

$$\underset{1}{CH^3}-C^6H^3-\underset{3}{OC^2H^5}-\underset{4}{OH},$$

l'autre

$$\underset{1}{CH^3} - C^6H^3 - \underset{3}{OH} - \underset{4}{OC^2H^5};$$

2° Un éther diéthylique $\underset{1}{CH^3} - C^6H^3 - \underset{3}{OC^2H^5} - \underset{4}{OC^2H^5}$.

Éthers monoéthyliques.

Préparation. — Elle est de tout point analogue à celle des éthers monométhyliques. Le mélange, débarrassé de la partie neutre, bout de 225° à 240°; dans une seconde rectification, la plus grande partie passe de 228° à 232° sous la pression ordinaire, de 122° à 125° sous la pression de 7cm de mercure.

C'est un liquide incolore, à odeur forte de créosote, soluble dans les alcalis.

Ce liquide possède la composition d'un éther monoéthylique de l'homopyrocatéchine, comme le montrent les analyses suivantes :

Combustions.

	I.	II.
Substance........	0,1945	0,1774
CO^2..............	0,505	0,4605
H^2O.............	0,1348	0,1255

ce qui donne

	Calculé pour $C^9H^{12}O^2$.	Trouvé I.	Trouvé II.
C......	71,05 %	70,80	70,80
H......	7,88	7,70	7,86

Les caractères physiques ne permettent pas d'affirmer si c'est un corps unique ou un mélange d'isomères.

J'ai oxydé par le permanganate la fraction de liquide dont la formule correspond à celle d'un éther monoéthy-

lique, en suivant exactement le procédé employé pour les éthers monométhyliques (transformation en éther acétique, oxydation en milieu acide). J'ai obtenu ainsi un acide en cristaux aplatis, groupés en étoiles, fusible de 212° à 213°.

Cet acide, chauffé en tube scellé avec de la potasse, de l'iodure de méthyle et de l'alcool méthylique, donne un autre acide dont le point de fusion 191°-192° est le point de fusion de l'acide 3-méthyl-4-éthylprotocatéchique ou acide éthylvanillique, acide ayant pour formule $\underset{1}{CO^2H} - C^6H^3 - \underset{3}{OCH^3} - \underset{4}{OC^2H^5}$.

Il résulte de là que le mélange d'éthers monoéthyliques contient surtout l'éther $\underset{1}{CH^3} - CH^3 - \underset{3}{OH} - \underset{4}{OC^2H^5}$.

Éther diéthylique (*Dioxyéthaneméthylphène*-3,4) :

$$CH^3 - C^6H^3 - (OC^2H^5)^2.$$

Il a été obtenu comme l'éther diméthylique. C'est un liquide incolore, à odeur de créosote, bouillant de 227° à 230°. Sa densité à 0° est 1,0303; il est insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans l'alcool et l'éther, ne se colore pas par le perchlorure de fer.

Les analyses ont donné :

	I.	II.
Substance	0,2085	0,2234
CO^2	0,5625	0,5985
H^2O	0,1715	0,1771

d'où

	Calculé pour $C^{11}H^{16}O^2$.	Trouvé I.	Trouvé II.
C	73,33 %	73,57	73,06
H	8,88	9,11	8,80

Éther diacétique de l'homopyrocatéchine

(*Dioxyéthanoylméthylphène*-3,4)

$\underset{1}{CH^3} - C^6H^3 - \underset{3}{OCOCH^3} - \underset{4}{OCOCH^3}$.

Il a été obtenu dans l'action de l'anhydride acétique sur l'homopyrocatéchine.

Préparation. — Je chauffe deux heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, 12gr,40 d'homopyrocatéchine (1 molécule) avec 2 molécules, soit 15gr d'anhydride acétique.

Le produit de la réaction est agité plusieurs fois avec de l'eau, qui enlève l'homopyrocatéchine et l'anhydride qui n'ont pas réagi. La partie insoluble dans l'eau est recueillie et desséchée. Le liquide épais ainsi obtenu est purifié par distillation dans le vide; sous la pression de 7cm de mercure, il distille presque sans résidu de 160° à 161°; il a été impossible de le faire cristalliser.

Ce liquide est l'éther diacétique de l'homopyrocatéchine.

	I.	II.
Substance........	0,2168	0,2024
CO^2..............	0,5045	0,4706
H^2O.............	0,119	0,1138

d'où

	Calculé pour $C^{11}H^{12}O^4$.	Trouvé I.	Trouvé II.
C.........	63,46 %	63,47	63,38
H.........	5,76	6,09	6,24

Propriétés. — C'est un liquide visqueux, se colorant en jaune à la lumière; sous la pression normale, il bout vers 260°-264° en se décomposant en partie. Il est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; les alcalis le décomposent même en solution étendue; la potasse alcoolique le détruit immédiatement avec formation

d'acétate de potassium. Sa solution aqueuse ne se colore pas en vert par le perchlorure de fer.

Éther dibenzoïque de l'homopyrocatéchine

(*Dioxybenzoylméthylphène*-3,4)

$$\underset{1}{CH^3} - C^6H^3 - \underset{3}{OCOC^6H^5} - \underset{4}{OCOC^6H^5}.$$

L'action du chlorure de benzoyle sur l'homopyrocatéchine m'a donné un éther dibenzoïque.

Préparation. — Je chauffe au réfrigérant ascendant, pendant quatre heures, un mélange de 5gr d'homopyrocatéchine avec 10gr de chlorure de benzoyle. Au bout de ce temps, je fais bouillir avec de l'eau pour décomposer l'excès de chlorure de benzoyle; par le refroidissement, il se dépose une masse visqueuse, que je sépare de l'eau et place dans une cloche sur l'acide sulfurique. Cette masse se solidifie peu à peu et, au bout de quelques semaines, prend un aspect cristallin. Je la dissous dans l'alcool bouillant; par le refroidissement, se déposent des cristaux aiguillés, groupés en étoiles, qui sont purifiés par une seconde cristallisation dans l'alcool.

C'est l'éther dibenzoïque de l'homopyrocatéchine, comme le montrent les analyses suivantes :

Combustions.

	I.	II.
Substance	0,1464	0,2546
CO^2	0,405	0,7015
H^2O	0,0669	0,1122

d'où, en centièmes,

	Calculé pour $C^{21}H^{16}O^4$.	Trouvé I.	Trouvé II.
C	75,90	75,44	75,53
H	4,81	5,07	4,89

Propriétés. — Petits cristaux blancs formés d'aiguilles groupées en étoiles, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther. Le point de fusion est 58°.

CHAPITRE II.

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DE L'HOMOPYROCATÉCHINE.

On n'a pas décrit jusqu'ici de dérivés halogénés de l'homopyrocatéchine. Je me suis proposé de combler cette lacune et, dans ce but, j'ai étudié successivement l'action du chlore et du brome.

ACTION DU CHLORE.

Si l'on fait passer un courant de chlore dans une solution acétique d'homopyrocatéchine, le gaz est absorbé, la liqueur s'échauffe et il y a dégagement d'acide chlorhydrique; le liquide d'abord incolore brunit, puis, en continuant le passage du gaz, la liqueur se colore en rouge; dans la première phase il y a formation d'homopyrocatéchine trichlorée; puis le chlore, réagissant sur ce dérivé, lui enlève 2 molécules d'hydrogène et le transforme en méthyl-orthoquinone trichlorée. Je décrirai successivement ces deux composés :

1° Homopyrocatéchine trichlorée

(*Trichloro*-2,5,6-*méthylphendiol*-3,4)

$$\underset{1}{CH^3} - C^6 - \underset{3}{OH} - \underset{4}{OH} - \underset{2}{Cl} - \underset{5}{Cl} - \underset{6}{Cl}.$$

Préparation. — Je dissous 10^{gr} d'homopyrocatéchine dans 100^{cc} d'acide acétique cristallisable et traite cette solution, maintenue à la température ordinaire, par un courant de chlore; celui-ci est absorbé, il y a dégagement d'acide chlorhydrique et, au bout de quelque temps, se déposent des aiguilles blanches.

Je fais passer le courant de chlore jusqu'à ce que la liqueur commence à se colorer en rouge. Les cristaux, séparés de l'excès du dissolvant, sont purifiés par des cristallisations dans l'acide acétique étendu et en présence de quelques gouttes de solution d'acide sulfureux.

Propriétés. — Ce dérivé chloré cristallise en aiguilles blanches d'abord brillantes, mais qui ne tardent pas à s'effleurir et à perdre une partie de leur eau de cristallisation, ce qui les rend opaques.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, ainsi que dans les liqueurs alcalines; sous l'influence de la lumière, il s'altère assez rapidement et se colore en brun.

C'est une homopyrocatéchine trichlorée, cristallisée avec 2 molécules d'eau, comme le montrent les analyses suivantes :

Dosages du chlore à l'état de chlorure d'argent.

	I.	II.
Substance..........	0,3342	0,3804
AgCl...............	0,5597	0,6343

d'où

Trouvé.	I.	II.	Calculé pour $C^7H^5Cl^3O^2 + 2H^2O$.
Cl.......	41,41	41,24	Cl = 40,41 %

Les chiffres trouvés pour le chlore sont trop élevés, car le corps s'est en partie effleuri pendant les manipulations.

L'hydrate, placé sur le chlorure de calcium, ne perd qu'une partie de son eau de cristallisation; dans le vide, sur l'acide sulfurique, il se déshydrate complètement et donne l'homopyrocatéchine trichlorée $C^7H^5Cl^3O^2$.

Le point de fusion du corps anhydre est 179°-180°. Chauffé, il se volatilise en partie, mais subit en même temps une décomposition partielle. Les solutions, de même que celle de l'hydrate traité par le perchlorure de fer, donnent une coloration verte.

Les analyses suivantes établissent la composition de l'homopyrocatéchine trichlorée.

Les combustions ont été faites en tube fermé avec un mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb. Le chlore a été dosé à l'état de chlorure d'argent.

	I.	II.	III.	IV.
Substance............	0,307	0,2030	0,3066	0,2854
CO^2.................	0,4116	0,2738	0,411	»
H^2O.................	0,0614	0,0518	0,064	»
AgCl................	»	»	»	0,5396

d'où

	Calculé pour $C^7H^5Cl^3O^2$.	Trouvé I.	II.	III.	IV.
C.............	36,92 %	36,56	36,74	36,56	»
H.............	2,19	2,22	2,83	2,31	»
Cl.............	46,81	»	»	»	46,76

L'homopyrocatéchine trichlorée en solution traitée par les oxydants (chlore, acide azotique) donne le dérivé suivant.

Méthylorthoquinone trichlorée

(*Trichloro*-2.5.6-*méthylorthoquinone*-3.4)

$$\underset{1}{CH^3}-C^6-\underset{3}{O}-\underset{4}{O}-\underset{2}{Cl}-\underset{5}{Cl}-\underset{6}{Cl}.$$

Préparation. — Si, au lieu de refroidir la solution d'homopyrocatéchine pendant le passage du courant de chlore, on la laisse s'échauffer, il ne se dépose pas de cristaux et, en continuant l'action du chlore, la solution se colore en rouge foncé : à ce moment, on interrompt le courant gazeux et la solution refroidie laisse déposer des lamelles cristallines rouge vif qui sont recueillies et purifiées par cristallisations dans l'acide acétique.

Les analyses montrent que ce corps est un produit de déshydrogénation du dérivé précédent et qu'il a pour formule $C^7H^3Cl^3O^2$; il se forme d'après l'équation suivante :

$$C^7H^5Cl^3O^2 + 2Cl = 2HCl + C^7H^3Cl^3O^2.$$

Analyses élémentaires et dosages du chlore.

	I.	II.	III.	IV.
Substance............	0,1852	0,3098	0,2292	0,2428
CO^2..................	0,254	0,4228	»	»
H^2O..................	0,0306	0,046	»	»
AgCl.................	»	»	0,4401	0,459

	Calculé pour $C^7H^3Cl^3O^2$.	Trouvé			
		I.	II.	III.	IV.
C.............	37,25 °/₀	37,36	37,21	»	»
H.............	1,33	1,83	1,64	»	»
Cl............	47,22	»	»	47,47	46,73

Propriétés. — Il se présente sous forme de lamelles cristallines microscopiques d'un rouge vif; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique à ébullition : son point de fusion est 97°-98°.

Au lieu d'employer le chlore, comme déshydrogénant, on peut employer l'acide azotique, qui agit alors comme oxydant sur l'hydrogène des deux oxhydryles phénoliques de $C^7H^5Cl^3O^2$; ce mode de préparation est préférable à l'action du chlore et donne de meilleurs rendements.

Je dissous 10^{gr} d'homopyrocatéchine trichlorée dans la plus petite quantité possible d'alcool absolu et j'ajoute peu à peu un mélange d'acide azotique ($D = 1,40$) et d'acide acétique à parties égales; le liquide se colore en rouge foncé et les lamelles rouges cristallines se déposent bientôt; la préparation s'achève comme précédemment.

Ce corps doit être considéré comme une méthylorthoquinone trichlorée et rapproché du dérivé correspondant obtenu par M. Zincke [1] dans l'action de l'acide azotique sur la pyrocatéchine tétrachlorée.

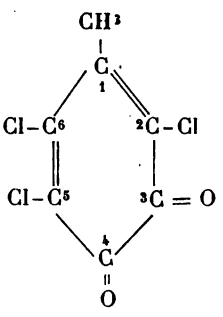
En effet : 1° il est obtenu en partant d'un diphénol par

---

[1] *Berichte*, t. XXI, p. 2729.

enlèvement de deux molécules d'hydrogène à ce dernier;

2° Sa solution alcoolique chauffée avec de l'acide sulfureux se décolore et donne par refroidissement l'homopyrocatéchine trichlorée : il peut donc être envisagé comme étant une méthylorthoquinone trichlorée, et sa formule de constitution est représentée par le schéma suivant :



ACTION DU BROME SUR L'HOMOPYROCATÉCHINE.

L'action du brome sur l'homopyrocatéchine m'a donné des dérivés correspondant aux dérivés chlorés : J'ai obtenu une homopyrocatéchine tribromée et une méthylorthoquinone tribromée.

Homopyrocatéchine tribromée

(*Tribromo*-2.5.6-*méthylphendiol*-3.4)

$$\underset{1}{CH^3}\text{-}C^6\text{-}\underset{3}{OH}\text{-}\underset{4}{OH}\text{-}\underset{2}{Br}\text{-}\underset{5}{Br}\text{-}\underset{6}{Br}.$$

Préparation. — Ce corps peut être obtenu par l'action directe du brome, mais il vaut mieux faire agir le brome en solution acétique sur l'homopyrocatéchine dans le même dissolvant; la formule de la réaction est

$$C^7H^8O^2 + 6Br = 3HBr + C^7H^5Br^3O^2.$$

Je fais dissoudre $12^{gr},40$ d'homopyrocatéchine dans 50^{cc} d'acide acétique et, dans la solution maintenue froide,

j'ajoute par petites portions 48gr de brome en solution dans 50cc d'acide acétique : le brome est absorbé et il se dégage de l'acide bromhydrique; quand la réaction est terminée, j'ajoute de l'eau peu à peu, ce qui précipite le dérivé bromé; celui-ci, recueilli à la trompe, est lavé puis purifié par cristallisation dans l'acide acétique étendu et en présence d'acide sulfureux.

Les analyses suivantes montrent que c'est un dérivé tribromé de l'homopyrocatéchine et qu'il a pour formule $C^7H^5Br^3O^2$.

Les combustions ont été faites en tube fermé avec un mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb : le brome a été dosé à l'état de bromure d'argent.

	I.	II.	III.	IV.
Substance	0,3794	0,3768	0,447	0,458
CO^2	0,3178	0,319	»	»
H^2O	0,0488	0,0482	»	»
AgBr	»	»	0,6958	0,7175

d'où

	Calculé pour $C^7H^5Br^3O^2$.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.
C	23,26 %	22,84	23,08	»	»
H	1,38	1,44	1,42	»	»
Br	66,48	»	»	66,21	66,65

Propriétés. — L'homopyrocatéchine tribromée cristallise en longues aiguilles blanches, soyeuses, se colorant en brun à la lumière : elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et surtout l'acide acétique à chaud; son point de fusion est 162°-164°; elle se dissout aussi dans les solutions alcalines.

J'ai essayé, en employant des quantités de brome moindres que 6 molécules pour 1 molécule d'homopyrocatéchine d'obtenir des dérivés moins bromés que $C^7H^5Br^3O^2$: je n'ai pu obtenir que de l'homopyrocatéchine tribromée.

Méthylorthoquinone tribromée

(*Tribromo-2.5.6-méthylorthoquinone-3.4*) :

CH³-C⁶-O-O-Br-Br-Br.
1 3 4 2 5 6

Préparation. — L'homopyrocatéchine tribromée chauffée avec un excès de brome donne un corps rouge correspondant au dérivé chloré : c'est un produit de déshydrogénation qu'il est difficile d'obtenir pur par ce procédé ; il est plus facile de le préparer par l'action de l'acide azotique sur $C^7H^5Br^3O^2$.

Je dissous 5gr d'homopyrocatéchine tribromée dans la plus petite quantité possible d'acide acétique et j'ajoute goutte à goutte de l'acide azotique étendu de son volume d'acide acétique : le mélange se colore en rouge foncé et des lamelles cristallines se déposent. J'achève la précipitation en ajoutant de l'eau peu à peu et purifie par des cristallisations dans l'acide acétique à chaud.

Propriétés. — Ce corps se présente en lamelles microscopiques rouge grenat, plus foncé que le dérivé chloré correspondant ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique ; son point de fusion est 117°-118°. Sa composition correspond à la formule $C^7H^3Br^3O^2$ ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

Combustion et dosages du brome.

	I.	II.	III.
Substance............	0,2724	0,258	0,3184
CO^2..................	0,228	»	»
H^2O..................	0,0256	»	»
AgBr.................	»	0,406	0,5028

	Calculé pour $C^7H^3Br^3O^2$.	Trouvé. I.	II.	III.
C..........	23,39 %	22,82	»	»
H..........	0,83	1,04	»	»
Br.........	66,85	»	66,93	67,21

La solution alcoolique, chauffée avec de l'acide sulfureux, se décolore et, après concentration et refroidissement, dépose de l'homopyrocatéchine tribromée. Il peut donc être considéré comme une méthylorthoquinone et sa formule de constitution sera représentée par le schéma suivant :

```
            CH3
             |
             C1
           /   \\
   Br - C6      2C - Br
        ||       |
   Br - C5      3C = O
           \   /
            4C
             ||
             O
```

CHAPITRE III.

DÉRIVÉS NITRÉS DE L'HOMOPYROCATÉCHINE.

En appliquant à l'homopyrocatéchine les réactions qui ont permis à M. Benedikt (¹) de préparer deux dérivés mononitrés de la pyrocatéchine, j'ai pu obtenir deux homopyrocatéchines mononitrées : la première (dérivé α) est entraînée par la vapeur d'eau; la seconde (dérivé β) n'est pas entraînée dans les mêmes conditions.

1° 5-Nitrohomopyrocatéchine

(*Nitro-5-méthylphendiol-3-4*)(α) $CH^3-C^6H^2-(OH)^2-\underset{5}{AzO^2}$.

Préparation. — Je fais dissoudre 10^{gr} d'homopyrocatéchine dans 500^{cc} d'éther sec et j'ajoute peu à peu 4^{cc} d'acide nitrique fumant. Au bout de vingt-quatre heures, le mélange est agité avec de l'eau, puis l'éther est décanté et distillé; le résidu contient le dérivé nitré mêlé d'une forte proportion de matières résineuses. J'ajoute de l'eau

---

(¹) BENEDIKT et WESELSKY, *Monatshefte*, t. III, p. 386. — BENEDIKT, *Berichte*, t. XI, p. 362.

et distille soit à feu nu, soit dans un courant de vapeur d'eau; le liquide distillé est coloré en jaune et contient l'homopyrocatéchine nitrée; j'extrais par l'éther, puis distille ce dissolvant. Il reste un résidu jaune qui, placé dans le vide, ne tarde pas à se solidifier. Des cristallisations dans de l'eau alcoolisée permettent d'obtenir le corps pur.

C'est une mononitrohomopyrocatéchine, comme il résulte des analyses suivantes :

Combustions. — Dosages d'azote.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Substance.	0,1805	0,1865	0,187	0,202	0,176
CO^2.......	0,3325	0,3385	0,3435	»	»
H^2O......	0,0715	0,068	0,076	»	»
Azote recueilli.....................				13cc,5 ($t=8°$, $P=765$)	12cc,8 ($t=12°$, $P=764$)

d'où

	Calculé pour $C^7H^7AzO^4$.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.	V.
C.......	49,70 %	50,23	49,50	50,12	»	»
H.......	4,14	4,40	4,05	4,52	»	»
Az......	8,28	»	»	»	8,18	8,65

Propriétés. — L'homopyrocatéchine mononitrée, entraînée par la vapeur d'eau, se présente sous forme de cristaux aplatis, jaunes d'or, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude; solubles dans l'alcool, l'éther. Le point de fusion est 79°-80°; elle est très altérable par la chaleur : c'est ainsi que, si l'on chauffe sa solution aqueuse pendant quelque temps, par le refroidissement on obtient des gouttelettes huileuses qui ne se solidifient que très lentement; elle peut être volatilisée en partie, mais une très forte proportion est décomposée.

Elle se combine avec les alcalis pour donner des sels rouge vif : un excès d'alcali donne une belle coloration pourpre violet.

Éther diméthylique : $\underset{1}{CH^3}-C^6H^2-\underset{3}{OCH^3}-\underset{4}{OCH^3}-\underset{5}{AzO^2}$.

Ce composé, qui est un homovératrol mononitré, a été obtenu de la façon suivante :

Je chauffe au réfrigérant ascendant, pendant douze heures, 5gr de mononitrohomopyrocatéchine en solution dans 10cc d'alcool méthylique, 5gr de potasse et 15gr d'iodure de méthyle et d'alcool. Après évaporation au bain-marie, le résidu est repris par une lessive alcaline, puis agité avec de l'éther qui est décanté, puis évaporé. Il reste un résidu huileux qui, placé dans le vide, cristallise au bout de quelques jours ; je le purifie par cristallisations dans l'alcool étendu.

Cet homovératrol mononitré se présente sous forme d'aiguilles blanches insolubles dans l'eau et les alcalis, très soluble dans l'alcool et l'éther ; le point de fusion est 56°-58°.

C'est un corps très altérable par la chaleur. Si on le chauffe, il reste liquide après avoir été fondu ; il se volatilise en partie, mais presque tout est décomposé et la partie volatilisée ne cristallise qu'au bout de quelques jours.

Oxydation de l'homovératrol mononitré : transformation en un acide nitrovératrique. — J'ai d'abord essayé l'action du permanganate de potassium en solution acide sur l'homopyrocatéchine mononitrée dans le but de transformer le méthyle CH^3 en carboxyle CO^2H et d'arriver à un acide nitroprotocatéchique ; mais cette réaction n'a pu être effectuée et le corps nitré est complètement oxydé.

Dans les mêmes conditions, au contraire, l'homovératrol nitré α est transformé en un acide nitrovératrique.

5gr d'homovératrol mononitré sont mis en suspension dans de l'eau additionnée d'acide acétique ; dans le mélange maintenu vers 80°, j'ajoute peu à peu du permanganate en solution à $\frac{1}{20}$ jusqu'à ce que le permanganate ne soit

plus réduit. Le liquide est filtré à chaud pour séparer l'oxyde de manganèse, réduit par évaporation à un petit volume et agité avec de l'éther; l'éther évaporé laisse un résidu blanc jaunâtre qui est purifié par cristallisations dans l'alcool.

J'obtiens ainsi des aiguilles blanches insolubles dans l'eau, solubles dans les alcalis dégageant de l'ammoniaque par calcination avec la chaux sodée. Leur point de fusion est 195°-196°.

Une analyse élémentaire a donné :

Substance	0,3162
CO^2	0,550
H^2O	0,1204

d'où

		Calculé pour $C^9H^9AzO^6$.
C	47,43 %	47,57
H	4,22	3,96

Soit la composition d'un acide nitrovératrique.

Constitution de l'homopyrocatéchine nitrée α.

La transformation de l'homovératrol nitré α en un acide nitrovératrique permet de fixer la constitution de cet homovératrolmononitré et, par suite, celle de l'homopyrocatéchine nitrée α.

On sait que les acides nitrovératriques sont au nombre de trois; parmi ces trois acides, celui obtenu par MM. Weselsky et Benedikt (¹) en traitant, par le permanganate, le sel de potassium d'un méthyleugénol mononitré a pour point de fusion 194°; l'étude de cet acide nitrovératrique a été reprise dernièrement par M. Zincke (²), qui

(¹) *Monatshefte*, t. III, p. 388.
(²) *Annales de Liebig*, t. CCXCIII, p. 175.

a montré que c'était l'acide 5-nitrovératrique. Le point de fusion 195°-196° de l'acide nitrovératrique formé dans l'oxydation de l'homovératrol mononitré α coïncide avec le point de fusion de l'acide 5-nitrovératrique. Pour identifier complètement l'acide que j'ai obtenu avec celui étudié et déterminé par M. Zincke, j'ai préparé l'éther méthylique de l'acide provenant de l'oxydation de l'homovératrol nitré.

Les éthers méthyliques des acides nitrovératriques ont des points de fusion très différents : ce qui permet de les différencier facilement.

Éther méthylique de l'acide	2-nitrovératrique	P.F.	127°-128°
»	5	»	»	78°
»	6	»	»	143°-144°

Éther méthylique de l'acide nitrovératrique. — Je dissous l'acide dans l'alcool méthylique et sature par un courant d'acide chlorhydrique. L'alcool, après évaporation, laisse un résidu en aiguilles blanches que je purifie par cristallisations dans l'alcool ; le point de fusion de ces cristaux est 77°, c'est-à-dire le point de fusion de l'éther méthylique de l'acide 5-nitrovératrique.

L'homovératrol mononitré a donc un AzO^2 en 5 et, par suite, l'homopyrocatéchine nitrée a pour formule :

CH^3
|
C_1
H – C^6 ^2C – H
AzO^2 – C^5 ^3C – OH
^4C
|
OH

2° Nitrohomopyrocatéchine.

(*Nitro*-6-*méthylphendiol*-3,4), *dérivé* β

CH^3-C^6H^2-OH-OH-AzO^2.
1 3 4 6

Préparation. — Je dissous 10gr d'homopyrocatéchine dans 300cc d'eau, j'ajoute 20gr de nitrite de soude, puis rapidement 50cc d'acide sulfurique au cinquième : il y a dégagement de vapeurs nitreuses, et la liqueur se colore en rouge foncé. J'agite vivement avec un volume égal d'éther; celui-ci, décanté et évaporé, laisse un résidu qui, placé dans le vide, se prend en une masse cristalline.

Je dissous cette masse dans de l'eau alcoolisée et fais cristalliser par refroidissement et en agitant de temps en temps. La bouillie cristalline ainsi obtenue est essorée à la trompe, puis lavée avec de l'eau légèrement alcoolisée. Plusieurs cristallisations dans de l'alcool étendu donnent le corps complètement pur.

Ce dérivé est une mononitrohomopyrocatéchine, comme il résulte des analyses suivantes.

Le carbone et l'hydrogène sont dosés à la façon ordinaire, l'azote par la méthode de Dumas.

	I.	II.	III.
Substance....	0,1195	0,282	0,272
CO^2..........	0,2175	»	»
H^2O.........	0,505	»	»

	II.	III.
Az (en volume).	18cc,8	20cc,4
	T = 14° P = 754,5,	T = 13° P = 750,5

d'où

	Calculé pour $C^7H^7AzO^4$.	Trouvé. I.	II.	III.
C.....	49,70 %	49,62	»	»
H.....	4,14	4,69	»	»
Az....	8,28	»	7,78	8,74

Propriétés. — Cette homopyrocatéchine mononitrée se présente sous forme de petites aiguilles jaunes. Elle est presque insoluble dans l'eau froide, qu'elle colore en jaune intense; plus soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, l'éther; peu soluble dans la benzine froide, soluble à ébullition.

Son point de fusion est vers 180° et peu net, car la matière subit une décomposition partielle, se volatilise et s'altère en partie.

La solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une belle coloration verte. Traitée par les alcalis, elle se colore en rouge pourpre; elle possède des propriétés acides et donne des sels avec les bases.

Sel de potassium. — A la solution de l'homopyrocatéchine mononitrée, dans l'eau bouillante, j'ajoute peu à peu de la lessive de potasse jusqu'à ce que la liqueur, colorée d'abord en jaune orange, prenne une coloration rouge foncé; après refroidissement, il se dépose des aiguilles rouge orangé, peu solubles dans l'eau froide, et qu'il est facile de purifier par une cristallisation dans l'eau bouillante.

C'est un dérivé monopotassique ayant pour formule $C^7H^6KAzO^4 + H^2O$.

Il ne perd pas son eau de cristallisation dans le vide; mais, maintenu quelques heures dans une étuve à 130°, il se déshydrate en devenant plus rouge.

Dosage du potassium à l'état de sulfate de potassium dans le sel déshydraté.

Substance... 0,3225 K^2SO^4....... 0,131

d'où

		Calculé pour $C^7H^6KAzO^4$.
K.............	18,57	18,84 %

Analyses du sel hydraté.

Dosage de l'eau de cristallisation.

Substance... 0,3465 Perte d'eau.. $0^{gr},027$

Dosage du potassium à l'état de sulfate.

Substance... 0,2765 SO^4K^2...... 0,1076

	Calculé pour $C^7H^6KAzO^4 + H^2O$.	Trouvé.
K......................	17,33 %	17,39
Eau de cristallisation....	8	7,79

La solution du dérivé monopotassique, traitée par un excès de potasse, donne des liqueurs rouge pourpre foncé, d'où je n'ai pu obtenir de cristaux définis.

Le sel d'ammonium s'obtient comme celui de potassium et ressemble beaucoup à ce dernier.

Éther diméthylique $\underset{1}{CH^3} - C^6H^2 - \underset{3}{OCH^3} - \underset{4}{OCH^3} - \underset{6}{AzO^2}$.

L'action de l'iodure de méthyle sur l'homopyrocatéchine nitrée β m'a donné un homovératrol mononitré, isomère de celui que j'ai préparé avec l'homopyrocatéchine nitrée 5.

Préparation. — Je chauffe au réfrigérant ascendant, pendant quatre heures, 5^{gr} de pyrocatéchine nitrée β, 5^{gr} de potasse en solution dans l'alcool méthylique et 15^{gr} d'iodure de méthyle.

L'excès d'iodure de méthyle et d'alcool étant évaporé au bain-marie, j'ajoute une solution alcaline et j'agite avec de l'éther qui, décanté et évaporé, laisse un résidu jaune formé d'aiguilles, que je purifie par des cristallisations dans l'alcool.

Propriétés. — Aiguilles jaune pâle, groupées en étoiles, insolubles dans l'eau et les alcalis, peu solubles dans l'alcool froid, solubles à chaud, solubles dans l'éther. Leur point de fusion est 117°. J'ai, du reste, obtenu le même dérivé nitré par l'action directe de l'acide nitrique sur l'homovératrol.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR L'HOMOVÉRATROL.
HOMOVÉRATROL NITRÉ β.

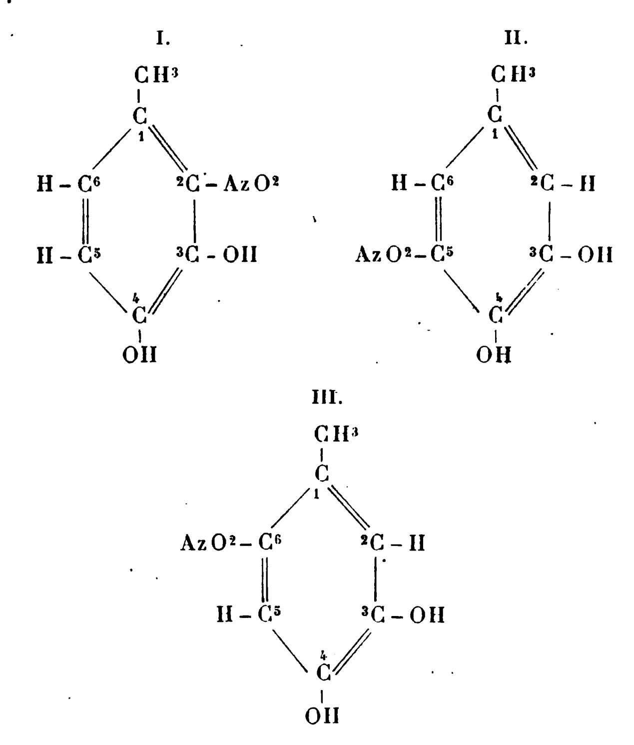
Préparation. — Je dissous 10^{gr} d'homovératrol dans 20^{cc} d'acide acétique cristallisable et j'ajoute à cette solution, maintenue froide, 10^{cc} d'acide azotique ordinaire étendu de son volume d'acide acétique. Il y a une réaction vive, dégagement de AzO^2 et, au bout de quelque temps, le tout se prend en masse. J'ajoute un peu d'eau et j'essore à la trompe, en chassant le liquide brun qui souille les cristaux par de l'alcool faible; la masse lavée de couleur jaune est purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

L'aspect des cristaux est absolument le même que celui de l'homovératrol mononitré décrit ci-dessus. Le point de fusion 117° est identique.

Il se forme donc le même dérivé nitré, soit par l'action de CH^3I sur l'homopyrocatéchine mononitrée non entraînée par la vapeur d'eau, soit dans l'action de l'acide nitrique à froid sur l'homovératrol.

Constitution de l'homopyrocatéchine nitrée β.

Il y a trois isomères possibles pour une homopyrocatéchine mononitrée :



Comme nous l'avons vu ci-dessus, la formule II (AzO^2 en 5) convient à l'homopyrocatéchine nitrée décrite plus haut, dérivé obtenu dans l'action de AzO^3H fumant sur une solution éthérée d'homopyrocatéchine.

Les considérations suivantes permettent d'éliminer la formule I :

1° Cette formule I contient un AzO^2 en ortho par rapport à l'oxhydryle 3 : on sait que les orthonitrophénols sont entraînés par la vapeur d'eau. Ce n'est pas le cas pour l'homopyrocatéchine nitrée β, qui n'est pas entraînée par la vapeur d'eau ;

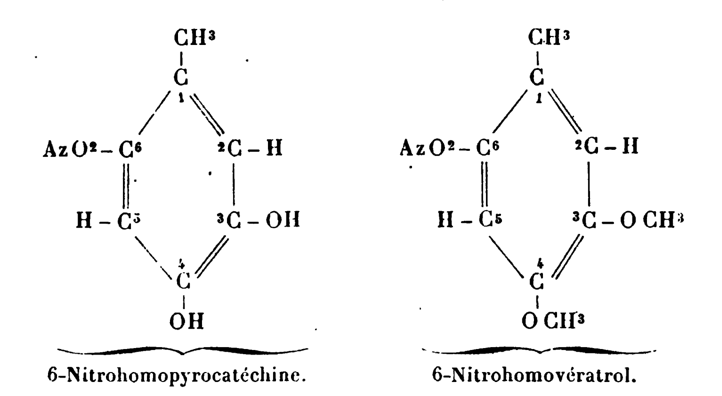
2° Le dérivé nitré β a été obtenu par le même procédé que la 4-nitropyrocatéchine, dans laquelle AzO^2 se trouve en para par rapport à l'oxhydryle I; il est vraisemblable

que la nitrohomopyrocatéchine β contient aussi un AzO^2 en para par rapport à un oxhydryle phénolique; dans ce cas, la seule position possible pour AzO^2 est 6 ou AzO^2 est en para par rapport à l'oxhydryle 3;

3° L'action de l'acide nitrique sur l'homovératrol a donné un dérivé mononitré et, dans les mêmes conditions, le vératrol donne un nitrovératrol $C^6H^3(OCH^3)^2\underset{4}{AzO^2}$; il est vraisemblable que l'homovératrol nitré a une constitution analogue à celle du vératrol nitré obtenu dans la même réaction.

Or, cet homovératrol mononitré a été aussi obtenu en traitant par CH^3I l'homopyrocatéchine mononitrée β.

J'admettrai donc pour ces corps les formules



6-Nitrohomopyrocatéchine. 6-Nitrohomovératrol.

J'ai, du reste, essayé de transformer l'homovératrol nitré-6 en acide 6-nitrovératrique, et, dans ce but, je l'ai traité par le permanganate en solution acide, par le permanganate en solution alcaline, par l'acide chromique; même en prolongeant l'action de ces oxydants pendant très longtemps, j'ai retrouvé le 6-nitrohomovératrol, presque en totalité; une petite portion a été complètement détruite et, dans aucun cas, je n'ai pu obtenir d'acide nitrovératrique.

CHAPITRE IV.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'HOMOPYROCATÉCHINE.

J'ai fait réagir sur l'homopyrocatéchine l'acide sulfurique ordinaire à différentes températures, puis l'acide sulfurique à 30 pour 100 d'anhydride : dans ces différentes conditions je n'ai obtenu qu'un seul acide homopyrocatéchinesulfonique.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE.

Formation d'acide homopyrocatéchinemonosulfonique
(*Acide méthylphendiol*-3-4-*monosulfonique*)

$$CH^3 - C^6H^2 - \underset{3}{OH} - \underset{4}{OH} - SO^3H.$$

Préparation. — Je mets en contact à froid 5gr d'homopyrocatéchine avec 20gr d'acide sulfurique ordinaire; au bout de huit jours, le mélange resté liquide est étendu d'eau et saturé par du carbonate de baryum jusqu'à réaction neutre. La liqueur filtrée et évaporée laisse déposer par refroidissement de petits cristaux prismatiques qu'il est facile de purifier par une seconde cristallisation faite en milieu légèrement acide.

C'est le sel de baryum d'un acide homopyrocatéchine sulfonique avec lequel j'ai préparé l'acide correspondant. Pour cela je fais digérer au bain-marie un poids donné de sel de baryum avec la quantité calculée d'acide sulfurique et de l'eau ; au bout d'une heure, je filtre et évapore la solution dans le vide. Elle se prend lentement en une masse cristalline formée de longues aiguilles groupées en étoile : ces cristaux, d'abord incolores, prennent rapidement à la lumière une teinte jaune, puis brune.

La composition de cet acide sulfonique se déduit de celles de ses composés métalliques.

Il est déliquescent, très soluble dans l'alcool, l'éther; son point de fusion est 93°-94°.

C'est un acide sulfonique car il n'est pas saponifié par une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique concentré. Il donne avec les bases des sels monobasiques : je décrirai les sels de baryum et de potassium.

Sel de baryum $(C^7H^7O^2SO^3)^2Ba + 3H^2O$.

Nous avons déjà exposé ci-dessus sa préparation : c'est le sel de baryum d'un acide homopyrocatéchinemonosulfonique et il cristallise avec 3 molécules d'eau; sa formule est $(C^7H^7O^2SO^3)^2Ba + 3H^2O$.

Sa composition se déduit des analyses suivantes :

Les combustions ont été faites en tube ouvert avec un mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb, et en présence d'acide tungstique. Le baryum a été dosé à l'état de sulfate soit par précipitation, soit par calcination en présence d'acide sulfurique. Le soufre à l'état de sulfate de baryum après calcination de la substance avec un mélange de potasse et de nitrate de potassium.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Substance.....	0,2304	0,294	0,2976	0,4326	0,560	0,413	0,4904
CO^2...........	0,2404	0,3016	»	»	»	»	»
H^2O..........	0,0756	0,093	»	»	»	»	»
SO^4Ba........	»	»	0,1154	0,170	0,2174	0,1616	»
SO^4Ba (Dosage de soufre)...	»	»	»	»	»	»	0,3814

ce qui donne, en centièmes,

	Calculé pour $C^{14}H^{20}S^2BaO^{13}$.	Trouvé					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.

	Calculé pour $C^{14}H^{20}S^2BaO^{13}$.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C....	28,14	28,45	27,97	»	»	»	»	»
H....	3,35	3,64	3,54	»	»	»	»	»
Ba...	22,94	»	»	22,80	23,10	22,82	23	»
S....	10,72	»	»	»	»	»	»	10,68

Propriétés. — Ce sel de baryum est en petits prismes allongés, isolés ou groupés en étoiles, blancs, et se colorant assez rapidement en rose à la lumière. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, insoluble dans l'alcool. Il est cristallisé avec 3 molécules d'eau qu'il ne perd pas dans le vide. Chauffé dans l'étuve à 100° il perd son eau de cristallisation, mais en même temps brunit et s'altère en partie.

Ses solutions traitées par le perchlorure de fer prennent une belle teinte verte virant en rouge par les alcalis.

Sel de potassium $C^7H^5(OH)^2SO^3K + H^2O$.

Préparation. — Le sel de potassium s'obtient en traitant un poids donné de sel de baryum par la quantité calculée de sulfate de potassium en présence d'eau. Au bout de quelque temps le mélange est filtré pour séparer le sulfate de baryum et la liqueur évaporée laisse le sel de potassium qui est purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Propriétés. — Il se présente sous forme de fines aiguilles à éclat brillant, formant de petites masses sphériques : ces cristaux sont d'abord blancs, mais ils prennent une teinte rosée sous l'influence de la lumière. Il est très soluble dans l'eau, même à froid, soluble dans l'alcool bouillant, presque insoluble à froid.

La formule de ce sel de potassium est

$$C^7H^5-(OH)^2-SO^3K + H^2O,$$

ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

Dosage du potassium à l'état de sulfate.
Dosage du soufre à l'état de sulfate de baryum.

	I.	II.	III.
Substance	0,2907	0,4888	0,2084
SO^4K^2	0,0991	0,1632	»
SO^4Ba	»	»	0,1938

d'où, en centièmes,

	Calculé pour $C^7H^9SO^6K$.	Trouvé I.	II.	III.
K..............	15	15,21	14,96	»
S..............	12,30	»	»	12,75

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE A CHAUD.

L'action de l'acide sulfurique ordinaire sur l'homopyrocatéchine, à la température du bain-marie, m'a mené au même acide sulfonique. A 100° la réaction de l'acide sulfurique sur l'homopyrocatéchine est plus rapide et le rendement en acide sulfonique est plus élevé, mais le sel de baryum qui sert d'intermédiaire pour la préparation de l'acide est plus coloré et plus difficile à purifier.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE A 30 POUR 100 D'ANHYDRIDE.

Je mets en contact, à froid, homopyrocatéchine (5^{gr}) avec acide sulfurique à 30 pour 100 d'anhydride (20^{gr}) : au bout de huit jours le mélange se prend en masse. Je redissous dans l'eau, sature par le carbonate de baryum, filtre et concentre. Par refroidissement, il se dépose de petits prismes d'un sel de baryum complètement identique au corps obtenu dans l'action de l'acide sulfurique ordinaire.

L'action de l'acide sulfurique à 30 pour 100 d'anhydride, à la température du bain-marie, est la même que celle de l'acide à froid; au bout de quelques heures le mélange se prend en masse; en traitant par le carbonate de baryum il y a toujours formation du même sel barytique.

Les analyses ont confirmé ce résultat :

Dosages du baryum.

	I.	II.
Substance...........	0,2872	0,4132
SO^4Ba..............	0,1114	0,1615

	Calculé pour $C^{14}H^{20}S^2BaO^{13}$.	Trouvé I.	Trouvé II.
Ba.........	22,94 %	22,80	22,98

Les rendements en sel de baryum avec l'acide à 30 pour 100 d'anhydride sont bien plus élevés qu'avec l'acide sulfurique ordinaire.

Si l'on chauffe l'homopyrocatéchine vers 120°, soit avec l'acide sulfurique ordinaire, soit avec l'acide à 30 pour 100 d'anhydride, la matière est détruite en partie et il y a dégagement d'acide sulfureux : le produit de la réaction, dissous dans l'eau et saturé par le carbonate de baryum, m'a toujours fourni le même sel.

En résumé, l'acide sulfurique soit ordinaire, soit mélangé d'anhydride réagissant sur l'homopyrocatéchine, ne permet d'obtenir qu'un acide sulfonique.

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLE SUR LE SEL DE POTASSIUM DE L'ACIDE HOMOPYROCATÉCHINESULFONIQUE.

Formation d'homovératrolsulfonate de potassium :

$$CH^3-C^6H^2-\underset{3}{O\,CH^3}-\underset{4}{O\,CH^3}-SO^3K.$$

L'action de l'iodure de méthyle sur le sel de potassium de l'acide sulfoné de l'homopyrocatéchine m'a donné le sel potassique d'un acide homovératrolsulfonique.

Préparation. — Je chauffe en tube scellé à 100°, pendant cinq heures, 5gr d'homopyrocatéchinesulfonate de potassium, 5gr de potasse en solution dans 20cc d'alcool méthylique et 10gr d'iodure de méthyle. Le contenu du tube est évaporé pour chasser l'excès d'iodure de méthyle et d'alcool et repris par l'alcool méthylique à ébullition; par refroidissement se déposent des cristaux formés du sel de potassium d'un acide sulfonique tandis que l'iodure de potassium reste en solution. Je purifie le sel de potassium

qui s'est déposé par une seconde cristallisation dans l'alcool étendu.

Propriétés. — Petits prismes isolés, durs, de couleur blanche, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant.

La solution aqueuse, traitée par le perchlorure de fer, ne se colore pas en vert, ce qui montre que les deux fonctions phénoliques de l'homopyrocatéchine ont été éthérifiées.

J'ai dosé le potassium contenu dans ce sel, à l'état de sulfate de potassium :

Substance	0,398
SO^4K^2	0,1262

d'où

		Calculé pour $C^9H^{11}O^5SK$.
K	14,21 %	14,44

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'HOMOVÉRATROL.

J'ai fait réagir d'autre part l'acide sulfurique sur l'homovératrol et j'ai constaté qu'il y avait formation du même acide sulfonique que dans l'action de CH^3I sur l'acide homopyrocatéchinesulfonique.

Préparation. — Je mets en contact, à froid, 10gr d'homovératrol avec 30gr d'acide sulfurique à 30 pour 100 d'anhydride : au bout de cinq jours je dissous dans l'eau, filtre et sature par le carbonate de potassium. La solution évaporée est reprise par l'alcool à 60° bouillant, ce qui élimine presque complètement le sulfate de potassium; par refroidissement se déposent des cristaux qui sont purifiés par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

Propriétés. — L'aspect de ces cristaux est le même que celui du sel de potassium de l'acide homovératrolsulfonique obtenu précédemment : il est impossible, au microscope, de distinguer les deux sels l'un de l'autre.

Un dosage de potassium à l'état de sulfate a donné :

Substance........................	0,397
SO^4K^2........................	0,127

d'où

			Calculé pour $C^9H^{11}SO^5K$.
K........	14,34 %	K.......	14,44

Il y a donc formation du même acide homovératrolsulfonique :

1° Dans l'action de l'acide sulfurique sur l'homovératrol;

2° Dans l'action de l'iodure de méthyle sur l'acide homopyrocatéchinesulfonique.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Je résumerai aussi brièvement que possible les principaux résultats auxquels je suis arrivé.

PREMIÈRE PARTIE.

Chapitre I. — J'ai obtenu l'hydrate d'une pyrocatéchine trichlorée nouvelle, puis deux dérivés dibromés de la pyrocatéchine : l'un, α, préparé par l'action directe du brome sur la pyrocatéchine; l'autre, β, en partant de l'orthonitrophénol.

Chapitre II. — J'ai décrit d'abord le 3-nitrovératrol, puis fixé la constitution des deux pyrocatéchines mononitrées isomères : ensuite j'étudie deux pyrocatéchines monobromées et mononitrées et un vératrol dibromé mononitré.

Chapitre III. — J'étudie l'action de l'acide sulfurique ordinaire qui me donne l'acide pyrocatéchine 3-sulfonique, puis l'action de l'acide sulfurique à 30 pour 100

d'anhydride qui m'a mené à l'acide pyrocatéchine 3, 5-disulfonique.

Je décris plusieurs sels de ces acides.

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE I. — Je décris d'abord la préparation et les propriétés physiques de l'homopyrocatéchine, puis l'action des iodures de méthyle et d'éthyle, action qui ne m'a pas mené à des résultats très nets, et je décris quelques éthers nouveaux : éthers diéthylique, diacétique, dibenzoïque.

CHAPITRE II. — J'étudie l'action du chlore et du brome qui m'a donné les homopyrocatéchines trichlorées et tribromées ainsi que deux méthylorthoquinones trichlorées et tribromées.

CHAPITRE III. — Je décris la 5-nitrohomopyrocatéchine et l'homovératrol correspondant, puis la 6-nitrohomopyrocatéchine et l'homovératrol qui en résulte.

CHAPITRE IV. — J'étudie l'action de l'acide sulfurique sur l'homopyrocatéchine et l'homovératrol, action qui m'a mené à un acide homopyrocatéchinemonosulfonique et à un acide homovératrolmonosulfonique. Je décris plusieurs sels.

Pour quelques corps, il m'a été impossible de déterminer les formules de constitution. Cela tient, dans le cas de la pyrocatéchine dibromée α, au grand nombre d'isomères possibles et, pour l'acide homopyrocatéchinesulfonique, au petit nombre de corps connus se rattachant aux méthylorthodiphénols. Je me propose de continuer ces recherches et, s'il m'est possible, d'élucider les points que je n'ai pu fixer définitivement.

LES CHLOROPHYLLES;

Par M. A. ÉTARD.

PREMIÈRE PARTIE.

HISTORIQUE ET SÉPARATION.

Il y a bientôt deux siècles que des études suivies ont commencé sur le vert des feuilles. Mais nous n'avons pas à nous appesantir ici sur la bibliographie de cette question. Elle a été relevée avec un grand soin par Tschirch (*Untersuchungen über das Chlorophyll*; Parey, éditeur; Berlin, 1884) depuis 1723 jusqu'à 1884, et continuée en partie par Marchlewsky (*Die Chemie des Chlorophyls;* Voss, éditeur. Leipzig, 1895) jusqu'à 1895. Dans une étude de Chimie biologique il faut, bon gré mal gré, attribuer à la vie une action des plus importantes; on sait que les protoplasmas ne se laissent dissoudre, travailler chimiquement, ou même teindre qu'à l'état de mort.

A titre de définition, il convient donc de dire qu'aucun chimiste n'a pu avoir la *chlorophylle* qui agit dans les végétaux. Les *chlorophylles,* seules accessibles à l'étude des plus habiles chimistes, ne sont jamais que les pièces plus ou moins importantes qui constituaient la machine vivante et encore sont-elles altérées à des degrés divers. Leur grande diversité pour chaque espèce végétale montre aussi la diversité de ces chlorophylles en vie que nous ne pouvons directement toucher, car elles en sont les fragments.

J'appellerai, pour éviter toute confusion, les chlorophylles *vivantes* des *glaucophylles*.

Bonnet, en 1754, se demanda, le premier peut-être, quel était l'usage des feuilles dans les plantes. Senebier,

en 1783, se préoccupe de l'influence de la *lumière* solaire pour métamorphoser l'air fixe en air pur par la végétation.

Mais, vers la même époque, ce sont les deux Rouelle qui ont transporté l'étude du vert des feuilles du domaine biologique pur dans celui de la Chimie expérimentale. Les premiers, ils ont préparé une teinture alcoolique verte et filtrée, démontrant ainsi l'existence d'une matière colorée verte subsistant en dehors des cellules et se conduisant comme une matière colorée chimique ordinaire.

De là est sortie cette idée d'isoler la matière verte dissoute dans nos vases d'étude, de la séparer de ses impuretés et d'obtenir la *chlorophylle*.

Plus d'un siècle s'est passé à ces recherches. Ni l'emploi des dissolvants neutres, ni celui des réactifs violents n'a donné, comme dans les autres parties de la Chimie, de ces matières toujours identiques pour lesquelles la controverse ne peut durer. On a fini par croire, non sans raison, en se plaçant au point de vue de la *chlorophylle*, que c'était un principe des plus délicats en présence de la lumière et de l'air. C'était en fait un conglomérat moléculaire dont il fallait détacher complètement et définitivement chaque fragment désormais stable.

Si les principes de la Chimie organique ordinaire ne soulèvent pas de discussion, quant à la composition constante des corps tout au moins, cela tient à ce qu'ils ont été présentés par ceux qui les ont découverts, non seulement avec une méthode de préparation très détaillée et des propriétés permanentes, mais surtout des *analyses* établissant leur identité. Quand, après avoir douté, un ou deux chimistes nullement d'accord reprennent le travail, ce qui est fréquent, et retrouvent les mêmes nombres par l'analyse, la question est définitivement hors de doute. Jusqu'à ce jour, pour la *chlorophylle*, on n'est jamais arrivé à un semblable résultat.

Il y a là une question de premier ordre, les Mémoires

compris dans le répertoire de Tschirch sont au nombre de six cents dont deux cent cinquante-deux de nature purement chimique et nous ne possédons que *trois* analyses citées pour tous les cas. L'une provient des intéressants travaux de M. A. Gautier, qui a, le premier, senti cette nécessité analytique; les autres sont de Hoppe-Seyler et de Rogalsky. Encore la matière qu'analysait Hoppe-Seyler était nommée par lui *chlorophyllane*. Ceci ne se passait qu'en 1879.

Je me suis efforcé de préciser dans ce Mémoire ce que j'entends par des chlorophylles vivantes ou mortes, et c'est bien là, en effet, une cause de doute sur la nature des verts chlorophylliens.

Ces simples points de définition sont souvent des plus importants, car ils servent à bien poser une question ou à engendrer des malentendus capables de rendre impuissants pendant des années les meilleurs travaux d'expérience.

Depuis longtemps, on a senti la nécessité de bien définir ce sur quoi on travaillait sans malheureusement y introduire nettement les notions d'état vivant ou mort et sans s'efforcer de savoir si, dans une seule et même plante, il n'y aurait pas plusieurs chlorophylles affectées à plusieurs services.

Angström, en 1854 (*Pogg. Ann.*, t. XCIII, p. 475), a ouvert cette question sur le terrain spectral en affirmant une différence entre la *chlorophylle* des Phanérogames et celles des Algues. Horstmar (même Recueil, 1855) annonce une différence d'ordre chimique entre les chlorophylles de cette provenance.

Herapath, en 1869 (*Berichte*, t. II, p. 382), pense que les chlorophylles des diverses plantes quelconques sont différentes. Ces auteurs n'appuient pas leurs travaux, comme je crois qu'il est indispensable de le faire, *simultanément* sur l'analyse chimique et la spectrométrie.

A. Gautier, en 1877 (*Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII,

p. 147), présente à la Société chimique un échantillon de chlorophylle cristallisée. En 1879, le savant auteur, après un Mémoire de Hoppe-Seyler et l'analyse à laquelle j'ai fait allusion plus haut, publie (*Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 865) l'analyse de la chlorophylle cristallisée

$$C = 73,97, \quad H = 9,80, \quad Az = 4,15, \quad O = 9,57,$$

Cendres .... 1,75.

C'est, à ma connaissance, la première analyse appliquée à la chlorophylle. Elle diffère de celle que Hoppe-Seyler attribue à la chlorophyllane.

Par ce fait, la notion d'une chlorophylle unique reprend le dessus sur les idées de pluralité des chlorophylles d'Angström et de Herapath; mais A. Gautier revient sur ce problème. Discutant en 1892, dans son important Traité de Chimie biologique (*Chimie biologique;* Savy, éditeur; 1892), la question chlorophyllienne, il dit : « La chlorophylle n'est pas identique pour tous les végétaux, loin de là. » Il admet, à la suite de l'examen des faits nouveaux qui se sont produits, qu'on doit compter au moins la chlorophylle des Acotylédones, celle des Monocotylédones et des Dicotylédones.

Malgré cela une opinion nette n'a pu prévaloir parmi les savants, et aujourd'hui encore, en 1898, on est contraint de convenir que le vert des feuilles est appelé : la *chlorophylle*.

Qu'il me soit permis de répéter que cette question des chlorophylles n'est pas simple. Par la spectrométrie, elle est d'ordre physique; par la composition centésimale et les propriétés solutives, elle est chimique; par la vie, elle est biologique, et il n'est pas possible, en ces matières, de ne s'occuper que d'une seule chose.

Je ferai de mon mieux, par la suite, en me plaçant à ces trois points de vue, pour faire accepter l'idée complexe

de la pluralité des chlorophylles dont je viens de retracer l'histoire et que je poursuis depuis plusieurs années. On ne peut arriver dans cette voie à aucun résultat pratique par une argumentation critique. Ce n'est que par la méthode expérimentale, avec de nombreuses analyses, séparations et mesures spectrales qu'on donnera à l'opinion du monde savant de nouvelles bases de discussion.

EXTRACTION DES CHLOROPHYLLES.

Il n'y a pas lieu de chercher des moyens ou des réactifs nouveaux pour extraire les chlorophylles. Il suffit de combiner le moins mal possible les dissolvants neutres usités depuis longtemps et d'avoir recours à de véritables *réactifs* le plus rarement possible. Les chlorophylles, même mortes et transformées, supportent mal les réactifs qu'on peut nommer *agressifs*. Le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther et surtout le pentane, dont je fais plus particulièrement usage, sont parmi les dissolvants simples les plus pratiques. La potasse au $\frac{1}{100}$ est déjà un agent de transformation, bien qu'il reste indispensable dans les cas extrêmes.

Mais un même végétal contenant, comme je le prouverai, plusieurs chlorophylles profondément distinctes, on conçoit que quatre dissolvants neutres leur étant opposés avec méthode, il en résulte un conflit de propriétés suffisant pour que bien des cas soient résolus.

La principale cause d'incertitude en fait de matières chlorophylliennes tient à la trop faible quantité de matière sur laquelle on a opéré jusqu'à présent. Malgré leur coloration intense, la plupart des végétaux ne contiennent que quelques millièmes de chlorophylles ; quelquefois, ce ne sont que des dix-millièmes. Or, la tradition s'est perpétuée d'extraire « la chlorophylle » dans le matériel en verre de faible capacité, en usage dans les laboratoires. Voici dès lors ce qui arrive assez souvent. On part de 2^{kg} de

plante verte, souvent de l'*herbe des champs* (?), très hétérogène comme espèce, puisqu'on admet que la *chlorophylle* sera toujours la même. Ces 2^{kg} d'herbe verte ne font plus, à l'état sec, que 200^{gr} de feuilles sèches plus ou moins ligneuses, et, à supposer que la plante fût teinte par un millième de chlorophylle suffisamment pure, on ne saurait extraire de là que 2^{gr} de matière verte.

Cette quantité serait bien faible s'il s'agissait d'une seule espèce cristallisant aisément et peu altérable. Mais déjà nous avons vu que ces 2^{gr} de vert pouvaient être des plus complexes. Il ne s'agit pas ici d'un simple raisonnement par hypothèse, car j'ai des documents quantitatifs sur ce qui nous procure la sensation de verdure dans les champs (Étard, *Comptes rendus*, t. CIX, p. 289; 1894).

Considérons l'effet colorant des chlorophylles de luzerne, en culture pure, dans un champ de grande exploitation agricole.

On a fauché un peu avant la floraison 500^{mq} d'une culture de luzerne (*medicago sativa*). Dans le cas considéré, les 500^{mq} ont fourni 480^{kg} d'herbe, qui, après dessiccation à l'ombre et séparation aussi complète que possible des tiges, ont laissé 50^{kg} de feuilles sèches. Cette récolte, épuisée par le sulfure de carbone, rend 800^{gr} d'extrait solide, soit 1,6 pour 100. En en séparant une cire blanche que j'appellerai *médicagol,* il ne reste plus que 280^{gr} d'un extrait solide vert, encore complexe, bien que déjà riche en pigments verts; ceci ne représente plus que 0,56 pour 100 de la feuille sèche. On ne peut avec moins tenter des purifications utiles. Lorsque le sulfure de carbone n'enlève plus rien à la luzerne restant encore verte, on continue l'épuisement par de l'alcool à 90 pour 100. Il se dissout des glucoses, des extractifs, etc.

Toutefois, la teinture alcoolique est d'un vert très intense et la plante se décolore cette fois complètement. Après séparation de l'alcool, il reste $1^{kg},350$ d'une ma-

tière qui a l'apparence d'une graisse très verte, bien qu'ayant été dégraissée par le sulfure de carbone, et contient la totalité des chlorophylles que le végétal retenait encore. La matière verte provenant des solutions alcooliques est parfaitement soluble dans le sulfure de carbone; si celui-ci n'a pu l'enlever aux cellules chlorophylliennes dès le début, cela montre qu'elle y est retenue sous forme de combinaison, et, comme je l'ai constaté par l'analyse, à ce qu'étant de nature chimique différente, elle peut s'unir ou se faire retenir par des éléments cellulaires auxquels le sulfure de carbone ne peut l'arracher.

Des nombres qui précèdent on peut conclure que, après purification, il n'y aurait pas plus de 20^{kg} de matière colorante par hectare de luzerne. Ainsi, 2^{gr} de matière active par mètre carré et sur une hauteur de $0^{m},30$, qui est celle de la plante, suffisent à jouer un rôle dans les réactions de la synthèse végétale.

La couche superficielle qui impressionne efficacement l'œil ne dépassant pas $0^{m},05$, on peut dire que $0^{gr},333$ d'un mélange de chlorophylles par mètre carré assurent une coloration intense, et cependant les corps chlorophylliens, sensiblement sphériques, ne présenteront qu'un hémisphère à notre œil.

En poids, la luzerne vivante est colorée par environ 30^{mgr} de pigment vert au kilogramme, soit $\frac{3}{100\,000}$. Il est vrai que les grains colorants sont localisés dans les feuilles, surtout, et à leur surface, selon Famintzin.

J'ai, d'ailleurs, vu des solutions de certaines chlorophylles laissant voir une bande d'absorption au $\frac{1}{1\,000\,000}$ et d'autres au $\frac{1}{5\,000\,000}$.

Analyse immédiate. Séparations.

Les feuilles, en état de vie, contiennent une proportion considérable d'un carbure coloré, le *carottène* (Arnaud).

Pour certaines espèces, ce carbure $C^{26}H^{38}$ atteint facilement le $\frac{1}{1000}$ de la plante vive, soit 1^{gr} par kilogramme, et il joue, dans ce cas, un rôle optochimique des plus importants à examiner plus tard. Quand la plante est desséchée dans le vide obscur et sec, on retrouve ce carottène (Arnaud); mais, dans les conditions ordinaires de récolte et de dessiccation, la feuille meurt lentement, respirant jusqu'à sa dernière heure et ne nous laissant que les débris les plus stables de sa vie, ceux surtout que l'oxygène de l'air n'a pas altérés. Pour cette raison, dans les recherches sur les feuilles bien vertes, prises dans le commerce de la droguerie, ou qu'on sèche soi-même à l'air en grandes quantités, je n'ai presque jamais constaté la présence, même qualitative, du carottène, et, toujours, j'ai séparé des masses relativement considérables de carbures plus ou moins saturés et surtout de dérivés hydroxylés voisins de C^{20} en carbone. Je suis convaincu que le carottène évolue rapidement dès que le protoplasma commence à mourir, s'hydrogène et surtout s'hydrogène et s'hydrate pour donner ces cires incolores qui le représenteront. On sait, en fait, que le carottène cristallisé pur est fragile; il s'oxyde et se décolore à l'air.

Les glaucophylles vertes se segmentent également en perdant l'état de vie, mais leurs fragments, sans doute plus stables, les chlorophylles véritables, ne se décolorent pas, conservent leurs propriétés spectrales, seulement modifiées, et sont des témoins valables des états qui ont vécu. Les glaucophylles sont des organoïdes chimiques plus que des matières organiques. Il y a impossibilité matérielle, quant à présent, à posséder autre chose qu'une chlorophylle, et une chlorophylle *in vitro* est nécessairement morte; personne n'a pu l'avoir autrement. L'expérience démontre que ces chlorophylles, qu'on peut avoir, sont extrêmement diverses.

Extraction.

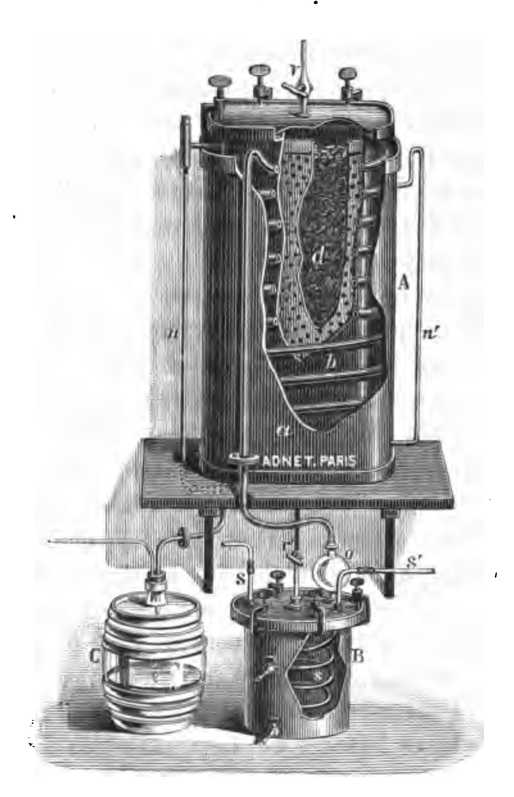
Le plus souvent, dans mes recherches, l'extraction a porté sur 10^{kg} de plante séchée à 40° dans l'air; cela, en nombre rond, représente 100^{kg} de plante ou feuilles fraîches et 1^{kg} d'extraits verts complexes. Après dessiccation les feuilles sont pulvérisées à la main, en raison de leur friabilité, en les frottant sur un crible en fer convenablement fin. On sépare ainsi les tiges ou les pétioles pour ne garder que le parenchyme foliacé riche en éléments chlorophylliens.

10^{kg} de poudre de feuilles occupent un cube considérable; il est impossible de se servir d'allonges. Pour ces études, il a fallu employer un véritable appareil industriel régénérant son dissolvant. La figure ci-contre donne une première idée de l'extracteur que j'ai construit avec la collaboration de M. G. Bémont.

La pièce principale est un cylindre très aplati de façon que la chaleur puisse pénétrer jusqu'au milieu des masses non conductrices imprégnées de dissolvant et chasser ce dernier par volatilisation. Ce cylindre reçoit 10^{kg} de plante préparée et 30^{kg} de sulfure de carbone par charge. Autour est soudée, sur toute la hauteur, une spire-enveloppe en tube de plomb, servant de réfrigérant, ou que peut traverser de la vapeur considérée comme source de chaleur. Tout le système est noyé dans un bain d'eau concentrique servant de régulateur de température. Dans le tube extracteur fixe glisse, à frottement libre, un panier de même forme en tôle perforée. Ce panier reçoit les feuilles et laisse circuler les dissolvants; il est commode pour enlever les feuilles lessivées : il agit comme la douille métallique d'une cartouche.

Le puits extracteur à section elliptique est fixe, il se ferme par un couvercle s'appliquant par vis de pression dans une rigole garnie d'un cuir de contact entre les sur-

Fig. 1.



Appareil d'extraction A. Étard et G. Bémont.

A, appareil d'épuisement; B, distillateur-condensateur; C, réservoir des dissolvants distillés; D, console posée sur potences de fer *pp* scellées au mur; *r*, arrivée du solvant; *b*, épuiseur portant une gorge pour le couvercle; *vvv*, vis de serrage; *d*, plantes dans le panier perforé interne; *a*, cuve externe formant à volonté bain-marie ou réfrigérant; *tt*, tube serpentin condensant le dissolvant distillé par B et passant par le brise-mousse en verre *o*; *t'*, rentrée du liquide condensé dans C; *nn'*, niveaux de dissolvant et d'eau; *r'*, arrivée des extraits verts; *ss'*, arrivée de vapeur ou d'eau froide faisant agir B comme distillateur ou condensateur; *ii'*, indicateur de niveau et sortie des extraits épais.

faces métalliques et pleine de glycérine. Aucune fuite n'est à craindre dans ces conditions.

Les solvants qui sont restés en macération avec les feuilles tombent, quand on ouvre un robinet r', dans un récipient cylindrique fermant comme le précédent. Le couvercle bombé porte diverses ouvertures : 1° une arrivée de solution à distiller; 2° une sortie de vapeur; 3° un thermomètre; 4° et 5° entrée et sortie d'un tube formant serpentin et aboutissant à une chambre plate chauffant ou refroidissant le fond.

Dans ce tube on fait circuler de l'eau froide s'il faut condenser les vapeurs venant du haut, ou de la vapeur s'il faut chasser le dissolvant. Il va sans dire que les pièces à liquides sont munies haut et bas de tubes de niveau et au besoin d'un indicateur de pression.

Ces quelques renseignements suffisent avec la figure pour donner une idée de cet épuiseur qui distille jusqu'à 50^{kg} de sulfure de carbone par jour de dix à douze heures et fonctionne pendant des mois avec la surveillance très intermittente d'un homme de service. Quand on fait usage du sulfure de carbone, et c'est ce que je fais toujours en premier lieu, après quatre charges de ce dissolvant, cinq au maximum, les plantes sont totalement *dégraissées* et ce liquide, ne dissolvant plus les chlorophylles combinées passe sensiblement incolore. Je dis sensiblement, car il ne faut pas oublier que $\frac{1}{10000}$ ou $\frac{1}{100000}$ de chlorophylles teinte les dissolvants. Je tiens également à répéter qu'après un pareil lessivage il n'y aura plus ultérieurement à tenir compte de graisses, huiles, essences, carottène, acides gras ou cire, etc. dans les chlorophylles que l'alcool dissoudra à son tour.

Malgré le travail discontinu d'un laboratoire on peut faire un lessivage par jour et, après quatre jours, ayant fait passer de 120^{kg} à 150^{kg} de sulfure de carbone sur 10^{kg} de plante, on obtient un extrait solide pesant d'ordinaire

entre 250^{gr} et 400^{gr}. C'est ce que je désignerai sous le nom d'*extrait sulfocarbonique*. Pour rappeler la provenance il est commode de dire : une *chlorophylle sulfocarbonique*, de celles qu'on a retirées de l'extraction par le sulfure de carbone.

Après l'action du sulfure de carbone, en chauffant le bain qui entoure l'épuiseur on chasse par distillation ce qui reste de ce liquide qui, reçu dans le cylindre inférieur, sert à le laver. Il faut d'ailleurs enlever ce récipient pour le bien nettoyer des chlorophylles sulfocarboniques.

Cela fait dans ma pratique courante le lessivage se continue sur place comme précédemment avec de l'alcool à 90°. On est bien assuré, comme j'ai dit ci-dessus, que ce dissolvant ne pourra plus dissoudre de corps de nature grasse qui ont déjà été enlevés. En outre, il est sûr que les nouveaux extraits ne pourront rien prendre de ce que l'alcool ne dissout pas : gommes, mucilages, albumines végétales, etc. Par ces manœuvres successives les conditions de pureté se limitent par voie d'exclusions certaines. Le nombre des impuretés possibles est systématiquement réduit. C'est dans cette action que la plus forte quantité de chlorophylles est dissoute.

Il convient d'insister encore sur l'élimination des impuretés. L'alcool n'étant pas à 100° de concentration, mais à 90°, contient en effet de l'eau et, comme de grandes quantités d'alcool passent sur les feuilles, cette eau finira par dissoudre nombre de substances qui ne sont pas absolument insolubilisées par l'alcool à 90°. Donc, en même temps que les chlorophylles, il se dissoudra une grande quantité de sels alcalins, de *principes extractifs* comme il est convenu de dire, des glucoses, tannoïdes, etc.

Quand, après l'épuisement, l'alcool est distillé, c'est l'alcool le plus riche qui passe et il reste un extrait ayant une consistance de glycérine. Cet extrait est bien plus aqueux qu'alcoolique, il est versé *chaud* dans une terrine ;

les chlorophylles montent à la surface comme une sorte de crème, car elles sont insolubles dans l'eau. Et, en effet, l'*eau* intervient ici comme un troisième dissolvant qui retient la masse considérable des *principes extractifs*, les sels alcalins, les tannoïdes, acides solubles, etc.

Après refroidissement complet on n'a qu'à écrémer les chlorophylles semi-solides, les laver avec de l'eau contenant du sulfate de soude pour chasser les extraits qui les salissent, et l'on a ainsi deux choses :

1° Les *chlorophylles alcooliques*, pour rappeler leur origines et les distinguer des *sulfocarboniques;*

2° Les *principes extractifs* mélangés de sels peu gênants à séparer, de tannoïdes, acides bi et tribasiques.

On ne peut nier qu'il soit possible, en agissant sur des quantités notables, de réduire à bien peu de chose les impuretés possibles des chlorophylles alcooliques ayant eu à subir l'action de *trois* dissolvants incompatibles avec la présence des principaux groupes de la Chimie organique; et les *principes extractifs* eux-mêmes seront, dans ce cas, bons à garder, car ils sont bien inconnus et par ces actions solutives ils se trouvent déjà eux-mêmes séparés d'un grand nombre de substances qu'on est bien sûr de ne plus pouvoir y rencontrer (cires, huiles, graisses, gommes, mucilages, albumines diverses, etc.).

Laissons de côté les principes extractifs pour ne nous occuper que des extraits verts par le sulfure de carbone ou l'alcool.

Pour ces matières il s'agit d'établir un système d'analyse immédiate qui, sans doute, ne sera pas parfait, mais permettra d'obtenir toujours dans les mêmes conditions, par une méthode non arbitraire, des séparations comparables avec les différents extraits.

Il s'agit d'une marche analytique semblable à celle qui permet de séparer les corps simples en analyse minérale. Toutefois, la marche analytique classique ne se pro-

pose que la séparation d'un nombre restreint d'éléments; elle sera certainement supérieure à un système se proposant de classer la quantité indéfinie de corps organiques que la nature peut construire.

Je continuerai ce premier Mémoire par l'exposé de la méthode analytique appliquée aux extraits chlorophylliens.

Méthode d'analyse immédiate des extraits verts
(Étard, *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 1116).

Il convient de rappeler que les recherches faites jusqu'à présent sur les plantes vertes ont eu presque toujours pour but d'en extraire quelque substance déterminée, le plus souvent un alcaloïde, et cela en se fondant sur les propriétés de cette substance, recherchée au prix de la perte des autres matières, car tout était subordonné à ce but.

Une marche analytique en matière organo-biologique est subordonnée étroitement aux procédés d'extraction qui en préparent le choix. Je traiterai donc successivement : 1° des chlorophylles sulfocarboniques; 2° des chlorophylles alcooliques.

Chlorophylles sulfocarboniques.

L'extrait sulfocarbonique, il faut ici le répéter, ne contient pas trace d'amidons, dextrines, mucilages, sucres, glucoses, gommes, tannins, acides polycarboniques tels que oxalique, succinique, malique, tartrique, sucs extractifs, sels, etc., par raison de solubilité. Il est formé de chlorophylles suspectes de contenir tout ce que le sulfure de carbone dissout avec elles : graisses, acides gras, cires, carbures, essences, résines, etc.

L'extrait sulfocarbonique solide est mêlé avec du gravier siliceux calciné et patiemment malaxé à la main dans de l'alcool à 90° froid jusqu'à ce que l'alcool n'ait plus qu'une faible teinte verte. Il ne prend plus alors que 0,01 ou 0,001 de chlorophylle, ce qui est négligeable.

Groupe I. — Ce groupe est formé de ce qui avait été dissous par le sulfure de carbone, et se montre remarquablement insoluble dans l'alcool froid. Le nombre des matières réalisant ces conditions est bien faible. Cela est évidemment exempt de ce que le sulfure de carbone ne peut dissoudre et aussi de ce que l'alcool a enlevé, savoir : les graisses, essences, acides gras, beaucoup de résines, carbures, etc. Les matières de ce groupe I cristallisent vaguement de l'alcool chaud par refroidissement en filaments tordus ou aiguilles vertes, longtemps connus sous le nom de *chlorophyllane.* En fait, ce sont des carbures, des alcools, des glycols ou autres polyalcools, comme je l'ai montré (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 364). Ces matériaux, très élevés dans les séries organiques (ils sont le plus souvent en C^{20}, C^{30} ou C^{40}, etc.), peuvent se décolorer parfaitement au noir animal, par une ébullition prolongée au réfrigérant ascendant avec des dissolvants appropriés (éther acétique, acétone, etc.). On voit ainsi qu'ils n'étaient que *teints* par des millièmes de chlorophylle : on s'explique l'impossibilité d'arriver à des alcools de lavage absolument incolores, car la grande insolubilité de ces carbures, glycols, etc. teints, n'est pas elle-même absolue.

Ce groupe I est celui de ce qu'on a appelé jadis la *cire des feuilles,* puis les cholestérines végétales, la phytostérine, etc.

Groupe II. — Les eaux-mères alcooliques du groupe I sont très vertes ; on les distille partiellement dans le vide, et, après refroidissement, il peut se déposer un peu des matières du groupe I tandis que les chlorophylles, très solubles, restent en solution, alors même qu'il y a peu d'alcool. On achève la distillation et il reste un résidu d'un vert foncé, le plus souvent beaucoup moins abondant que le groupe I, mais plus complexe. Ce résidu, repris par l'éther sec, laisse, dans le cas de divers végé-

taux, un résidu insoluble, *non susceptible de décoloration,* ainsi qu'il en advient de I; sauf purification, ce sera II_1, qui ne peut contenir ni graisses, acides gras, essences, etc., en raison de la solubilité de ces corps dans l'éther.

La partie soluble dans l'éther est très belle, mais il ne faut pas se contenter d'apparences ni d'appréciations. Après distillation de l'éther, on reprend le résidu par du *pentane* bouillant de 28° à 30°, aussi froid que possible, et avec la précaution d'usage.

Dans un peu de pentane, les chlorophylles s'incorporent le plus souvent, grâce, sans doute, à quelques traces d'éther ou à l'effet des chlorophylles solubles dans le pentane. Mais un grand excès (1^{lit} pour 10^{gr}-20^{gr}) rend négligeable l'action des chlorophylles solubles ou des graisses, etc., et il se dépose, dans le cas de la majorité des végétaux, une chlorophylle II_2 présentant des garanties de pureté qu'on n'a jamais accumulées sur ce qu'on a nommé jusqu'ici la *chlorophylle*. Ces chlorophylles II_1 et II_2 n'ont pas la même composition pour chaque espèce; je parle ici d'étapes analytiques. Le pouvoir colorant de ces espèces atteint souvent le $\frac{1}{1000000}$.

Groupe III. — Ce que le pentane retient en dissolution reste après distillation du véhicule. Là peuvent se trouver des acides gras à peine teints, ou des essences, des graisses, des huiles, une trace de carottène, etc. Souvent des réactions particulières à chaque cas montrent qu'on a une chlorophylle spécifique, à spectre différent des précédentes. Mais, en principe, ayant déjà épuisé la série des dissolvants contradictoires, on doit se résigner à agiter ces matières avec de la potasse à 1 pour 100 en présence d'éther. La potasse aqueuse retient tout ce qui est à fonction acide; l'éther, lessivant cette eau alcaline complètement, prend tous les éléments neutres. De la solution potassique, en saturant nettement par un acide, on enlève

par l'éther une chlorophylle III_1, en général très verte, tirant sur le bleu turquoise, et qui, touchée par la potasse, a souvent un spectre particulier. Ce n'est cependant pas un *alkali-chlorophyll* ou chlorophyllate alcalin, car l'acide en a chassé le potassium, mais bien plutôt un produit de dédoublement. Cette ou ces chlorophylles III_1 ne peuvent plus être salies que d'acides gras élevés ou de phénols acides s'il y en a. Les conditions de spécificité se resserrent encore. On purifie par l'alternance de dissolvants comme s'il s'agissait du cas général, bien que la complexité du milieu ait de beaucoup diminué.

Ce que la potasse n'a pas dissous et que l'éther a enlevé est nécessairement à fonction basique ou neutre. Souvent c'est une chlorophylle neutre III_2 de teinte vert jaunâtre, bien que dépourvue de carottène, et dans quelques cas on peut démontrer qu'elle est spécifique. D'autres fois la matière première peut être souillée de graisses, huiles, essences, carbures, alcaloïdes, mais non d'autres choses. Il faut toujours rechercher une purification par les dissolvants, comme cela se ferait pour un produit primitif. Les espèces végétales sont maîtresses de leur complication en fait de synthèse chlorophyllienne; elles fabriquent des chlorophylles, comme des outils biologiques, pour les travaux qu'elles doivent accomplir selon leur consigne héréditaire. Aussi ces groupes analytiques I, II_1, II_2, III_1, III_2 peuvent être eux-mêmes complexes ou l'un d'eux peut manquer. Il s'agit d'une méthode de classification et d'analyse expérimentale. Il en sera de même pour les chlorophylles alcooliques ou les extraits aqueux.

CHLOROPHYLLES ALCOOLIQUES.

Nous savons que les feuilles, épuisées par le sulfure de carbone, sont privées de graisses, cires, etc., mais elles restent encore très vertes. Le sulfure n'a enlevé que les chlorophylles se rapprochant par leur composition des

corps gras et pauvres en oxygène et en azote. L'alcool enlève à son tour les chlorophylles plus oxygénées et plus azotées, riches en oxhydryles comme les glucosoïdes et autres corps qu'il dissout d'ordinaire parce qu'ils sont oxhydrylés comme lui.

Il a été dit plus haut comment s'obtient la masse des chlorophylles alcooliques.

Groupe IV. — L'extrait chlorophyllien alcoolique solide est mallaxé avec de l'alcool froid; quelques impuretés mécaniques, des sels (SO^4Na^2...) et un peu des matières extractives que de *grandes* masses d'alcool avaient pu prendre lors de l'épuisement, ne se dissolvent pas dans le peu d'alcool concentré froid qu'on emploie.

Pratiquement, il n'y a pas de groupe insoluble dans l'alcool. On chasse cet alcool et reprend le résidu vert très abondant par de l'éther. Ce que l'éther ne dissout pas constitue le groupe IV. Souvent c'est une seule matière spécifique très abondante, d'autres fois il y a mélange à séparer par les dissolvants, enfin certaines espèces ne fournissent pas de groupe IV. Ce groupe analytique est rarement chlorophyllien; j'y ai vu figurer des *saponines* ou corps analogues très purs.

Groupe V. — Après l'élimination de IV, il n'est pas dit que les solutions éthérées très volumineuses laisseront un extrait solide complètement soluble dans *peu* d'éther. Ce qu'il y aura d'insoluble dans l'éther sera classifié V_1 et restera soluble dans l'alcool. Le cas V_1, quand il se présente, donne une matière très pure par suite d'une exclusion de plus en plus complète des possibilités de dissolution.

Groupe VI. — Ce groupe est assurément celui des chlorophylles prépondérantes. Elles sont remarquables comme pureté par le fait de leur insolubilité dans l'eau, de leur solubilité dans l'alcool et l'éther, après avoir été insolubles dans le sulfure de carbone. Malgré ces conditions, limitant déjà strictement le champ des recherches,

on doit encore user de l'*art de l'analyse immédiate* avec sagacité, car les chlorophylles du groupe VI ont des propriétés qui dépendent de l'espèce botanique et même des variétés, des lieux d'origine et des stades de croissance.

Les chlorophylles qui ont subi la série des épreuves qui les amène au point où nous en sommes sont malaxées avec du pentane. Ce dissolvant, éminemment neutre, laisse insoluble une grande quantité de matière qu'on lave avec soin au pentane. Répétons encore que cette matière est insoluble dans l'eau, qu'elle n'avait pas été dissoute par le sulfure de carbone et qu'après dissolution dans l'alcool et l'éther elle se montre insoluble dans le pentane. On se trouve là en présence d'un corps pur qu'on peut retrouver avec sa composition invariable.

D'ailleurs, en présence de cette composition permanente, si l'ordre que je suis dans l'application des dissolvants était critiqué, je demanderais pour combien de chlorophylles on a été aussi sévère et quels sont les corps biologiques sans constantes physiques usuelles auxquels on impose une telle série de dissolvants successifs et éliminatoires.

Je passe sous silence, dans ce premier Mémoire, les caractères spectraux.

Les solutions pentaniques vertes étant distillées, il reste un résidu VI_1, qui, subséquent à un lessivage sulfocarbonique, ne peut tenir de graisses ni de chlorophylles sulfocarboniques et qui, traité de nouveau par les dissolvants, peut se purifier ou se séparer en groupes VI_2, VI_3.

Je passe l'étude peu avancée des *extractifs* et pense qu'avec bien peu de variantes cette méthode analytique, *strictement* appliquée en poussant à fond les lavages indiqués, peut être un outil commode. Elle contribuera à augmenter presque indéfiniment le nombre des chlorophylles et permettra un jour d'avoir sur ces matières, placées à l'origine de la vie, une plus haute idée d'ensemble.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XIII (7e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME TREIZIÈME DE LA 7e SÉRIE.

25318 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins,

7me SÉRIE. AVRIL 1898.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, FRIEDEL,
MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE.

AVRIL 1898. — T. XIII.

PARIS,
MASSON ET CIE, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120.

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

Ce Recueil paraît chaque mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *septième Série* a commencé avec l'année 1894.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

PRIX DES COLLECTIONS.

1re Série (1789-1815), 2e Série (1816-1840) (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	310
6e Série (1884-1893) (*Table en préparation*)	300

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la **Commission des Annales de Chimie** et son Éditeur, M. G. Masson met à la disposition des Savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, quelques exemplaires de la QUATRIÈME et de la CINQUIÈME SÉRIE prises ensemble au prix de **quatre cents francs**, Tables comprises (au lieu de 618, achetées séparément).

« IL N'EST VENDU SÉPARÉMENT AUCUN VOLUME OU ANNÉE DES SÉRIES ANTÉRIEURES A LA SIXIÈME. » La sixième série continue à être vendue par années séparées, au prix de 30 francs par année.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Série, 2 volumes	15 fr.
4e Série, 1 volume	8
5e Série, 1 volume	10

La Table de la sixième Série est en préparation.

TABLE DES MATIÈRES.

AVRIL 1898.

Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins.